

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 AVRIL 1933.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES RICHET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les causes de la production simultanée du butène-1 et du butène-2 au cours de la déshydratation catalytique de l'alcool butylique par l'alumine.* Note de MM. CAMILLE MATIGNON, HENRI MOUREU et MAURICE DODÉ.

Les travaux classiques de Sabatier et de Senderens ont mis en lumière l'importance du rôle des oxydes en vue de l'obtention des carbures éthyléniques par déshydratation des alcools.

Un tel procédé permet d'obtenir très aisément les deux premiers termes à l'état de pureté, car ils ne présentent pas d'isomères. Mais la réaction se complique dès que l'on s'adresse aux alcools homologues, du fait que des phénomènes de transposition, chez les carbures éthyléniques formés, viennent, sans qu'on en connaisse la cause, se superposer à la réaction primaire de déshydratation. En se limitant au seul cas de l'alumine utilisée comme catalyseur, on a observé, par exemple, que le butanol-1 $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$, qui fait l'objet de nos recherches, peut fournir, à côté du carbure attendu, le butène-1 $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$, des quantités parfois importantes de butène-2 $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$, et même d'isobutylène $(\text{CH}^3)^2\text{C} = \text{CH}^2$. De plus, les proportions dans lesquelles se forment ces trois carbures, même dans des conditions expérimentales en apparence analogues, apparaissent comme très variables, les

résultats pouvant aller, suivant les expérimentateurs, jusqu'à une inversion complète dans la nature des carbures finalement obtenus (1).

Ayant observé nous-mêmes expérimentalement ces anomalies, nous en avons recherché les raisons. Des essais systématiques nous ont permis d'attribuer à la composition de l'alumine, utilisée comme catalyseur, la cause des contradictions observées. Le procédé suivant lequel l'alumine est obtenue et purifiée peut, en effet, laisser subsister de petites quantités de composés capables de provoquer l'isomérisation des carbures formés. Ainsi, c'est à la présence de traces de produits acides contenus dans l'alumine par adsorption ou par combinaison avec elle, que l'on doit, pour une part prépondérante, attribuer la transformation du butène-1 en butène-2.

La vérification expérimentale du mécanisme proposé ci-dessus a été effectuée en préparant divers échantillons d'alumine que l'on a soumis à des lavages répétés avec des solutions appropriées. L'alumine était obtenue, comme on le fait habituellement, en la précipitant, à l'aide d'ammoniaque, d'une solution d'un sel pur d'aluminium, tel que l'alun d'ammonium. La déshydratation du butanol-1 est opérée en phase gazeuse, à une température de 330-380°; les carbures éthyléniques qui en résultent sont immédiatement transformés en dibromures; les points d'ébullition de ces composés étant bien connus (2), la courbe de fractionnement du mélange permet de rendre compte d'une manière satisfaisante de l'allure des phénomènes. Pour plus de sécurité, une méthode permettant d'évaluer d'une manière plus précise les proportions des isomères a été mise au point; elle sera décrite dans une publication à part.

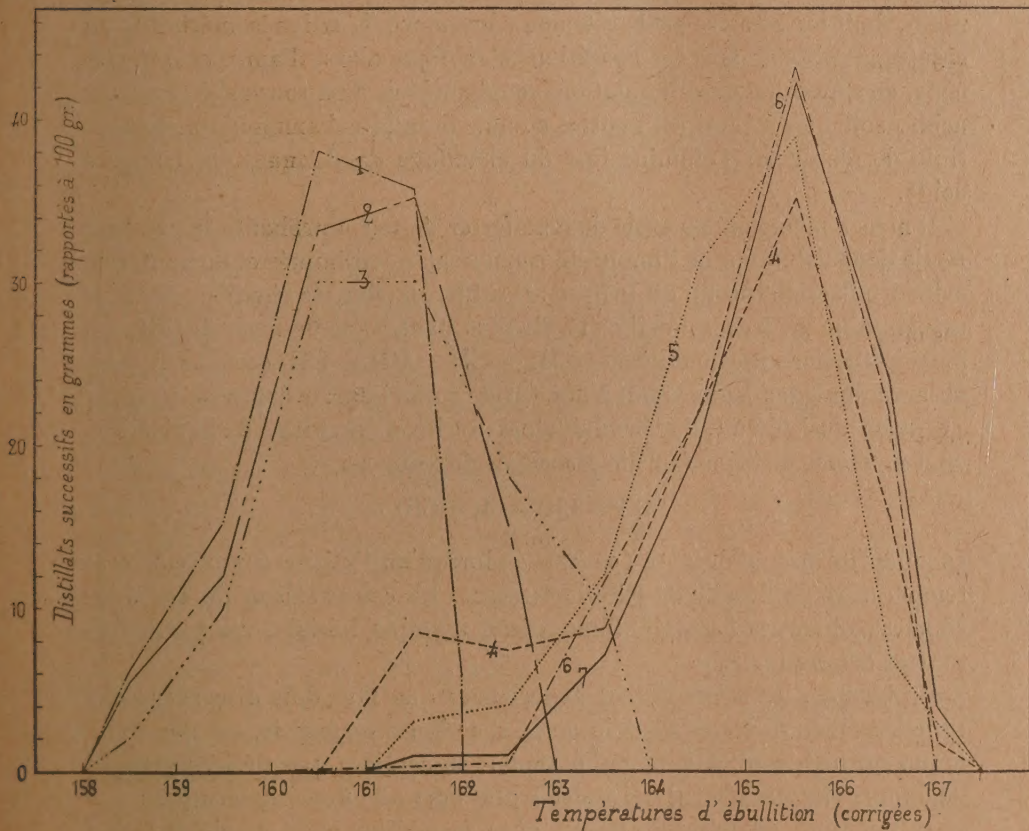
Les catalyseurs mis en œuvre se rangent, suivant l'orientation qu'ils donnent à la réaction, en deux catégories bien distinctes :

1° Les catalyseurs, que l'on a privés aussi complètement que possible de toute acidité, fournissent une quantité prépondérante de butène-1 $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$ (85 pour 100 environ), le reste étant exclusivement constitué par du butène-2. Il suffit pour obtenir ce résultat de laver l'alumine soit avec une solution alcaline étendue (bicarbonate de calcium,

(1) Voir à ce sujet SENDERENS, *Ann. Chim. Phys.*, 25, 1912, p. 495; WEIZMANN et LEGG, brevet anglais, n° 165 452, 1916; LÉPINGLE, *Bull. Soc. chim.*, 39, 1926, p. 741; YOUNG et LUCAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 1964.

(2) Dibromobutane 1.2 $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$ (Éb. 165°, 6-166°); dibromobutanes 2.3 $\text{CH}^3 - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{CH}^3$ (Éb. 158° pour l'isomère *cis*; Éb. 161° pour l'isomère *cis-trans*).

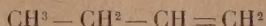
courbe 5; bicarbonate de sodium, courbe 6), soit même avec de l'eau ordinaire (courbe 7) dont l'action favorable s'explique par la présence de bicarbonates alcalino-terreux.



2° Par contre, les catalyseurs dans lesquels subsiste une quantité, même faible, d'un composé à caractère acide, fournissent en proportion prépondérante du butène-2 $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$ (90 pour 100 environ), le seul carbure formé simultanément étant du butène-1. La courbe 1, qui correspond à une alumine où l'on a introduit volontairement un composé acide, par lavage avec une solution de sulfate d'aluminium au dix-millième, traduit clairement l'action isomérisante que l'on provoque par ce procédé. Il est intéressant de noter que l'alumine, lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition des caractères analytiques de l'ion acide, est capable de consti-

tuer, elle aussi, un catalyseur excellent pour l'obtention du butène-2 (courbe 2). Ce résultat n'a rien de surprenant lorsqu'on se rappelle combien des composés tels que l'alumine retiennent fortement les sels présents ou formés lors de leur précipitation, en particulier le sulfate basique d'aluminium, dont le caractère acide est encore prononcé. L'action isomérisante du catalyseur obtenu dans ces conditions s'explique alors, d'après ce qui précède, en supposant une élimination incomplète soit d'un sous-sel à caractère acide, soit même d'un sel neutre, comme le sulfate d'ammonium, susceptible de réagir sur l'alumine lors du chauffage en donnant un composé acide.

Il nous a même été possible de manifester de façon probante la présence réelle dans l'alumine de l'impureté isomérisante incriminée et de mettre en évidence l'action qui lui est propre : il suffit, en effet, de chauffer vers 650° une alumine lavée, comme il a été dit plus haut, avec de l'eau distillée, et fournissant par suite du butène-2 $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$ (courbe 2), pour observer un léger dégagement d'anhydride sulfurique : le composé étranger ayant été ainsi détruit, il se produit alors une inversion totale de la réaction, et cette même alumine fournit désormais du butène-1



en quantité prépondérante (courbe 4) lorsqu'on l'utilise à nouveau à sa température habituelle de fonctionnement. La comparaison de ces deux courbes, obtenues à partir d'une même alumine initiale, est particulièrement démonstrative.

En résumé, il ressort de ces expériences que l'on doit discerner deux processus bien distincts dans le mode d'action d'un oxyde, tel que l'alumine, sur un alcool, comme le butanol-1, susceptible, par déshydratation, de donner simultanément naissance à plusieurs carbures isomériques :

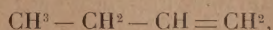
1° Réaction de déshydratation avec formation normale de butène-1 $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$, due à l'oxyde lui-même;

2° Réaction d'isomérisation se superposant à la précédente, provoquée par des traces de catalyseurs acides présents dans l'oxyde mis en œuvre⁽¹⁾.

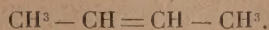
Nous aboutissons également à la curieuse conclusion suivante : il est possible, à l'aide d'un même oxyde, l'alumine par exemple, et suivant les modes de traitement que l'on fait subir à ce catalyseur au cours de sa pré-

(1) Cette interprétation est en accord avec les élégantes expériences de Gillet relatives au sulfate d'aluminium (*Bull. Soc. chim. Belg.*, 29, 1920, p. 192).

paration, de favoriser, à volonté, la formation, soit du butène-1



soit du butène-2



DIFFUSION MOLÉCULAIRE. — *Sur la dépolarisation de la lumière diffusée par un cristal uniaxe lorsque l'axe optique est parallèle au rayon diffusé. Étude expérimentale et considérations théoriques.* Note ⁽¹⁾ de M. J. CABANNES.

L'intensité et la polarisation des radiations diffusées par un cristal changent avec l'orientation du cristal par rapport au trièdre trirectangle fixe $Oxyz$ défini par le rayon incident Ox , le rayon diffusé Oy et la normale Oz au plan de diffusion. J'ai déjà montré l'intérêt que présente l'étude d'un cristal orienté de telle manière qu'un de ses axes soit parallèle à Oz ou à Ox ⁽²⁾ : on reconnaît immédiatement ainsi les vibrations symétriques par rapport à cet axe.

Mais on peut aussi examiner le cristal après avoir orienté l'axe parallèlement à Oy . Si l'on a affaire à un cristal uniaxe, on observe un fait important : *Toutes les raies Raman d'un cristal uniaxe dont l'axe a été orienté suivant le rayon diffusé sont complètement dépolarisées* ($\rho = i/I = 1$). *Les deux spectres i et I ne se distinguent pas l'un de l'autre.* Par exemple ⁽³⁾, on observe la dépolarisation totale de toutes les raies connues de la calcite et du nitrate de sodium. En particulier, *la raie symétrique 1087 cm^{-1} de l'ion CO_3 dans la calcite et la raie symétrique 1074 cm^{-1} de l'ion NO_3 dans le nitrate de sodium sont complètement dépolarisées* ($\rho = 1$).

Ce résultat est inexplicable si l'on conserve, dans l'étude des cristaux, le modèle moléculaire de Langevin avec lequel on a pu construire la théorie de la diffusion de la lumière par les fluides ⁽⁴⁾. En effet, au modèle de Langevin est lié l'ellipsoïde des réfractivités; dans le cas d'un cristal

⁽¹⁾ Séance du 27 mars 1933.

⁽²⁾ J. CABANNES, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2134; 195, 1932, p. 1353.

⁽³⁾ J. CABANNES, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1041; J. CABANNES et D. OSBORNE, *ibid.*, 193, 1931, p. 156; J. CABANNES, *Transactions of the Faraday Society*, 25, 1929, p. 823; D. OSBORNE, *Thèses de l'Université de Montpellier*, 1931.

⁽⁴⁾ J. CABANNES, *La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris, 1930; J. CABANNES et Y. ROCARD, *Journal de Physique*, 10, 1929, p. 52; J. CABANNES, *Annales de Physique*, 18, 1932, p. 285.

uniaxe, c'est un ellipsoïde de révolution, et il reste de révolution au cours d'une oscillation symétrique par rapport à l'axe optique. Mais alors la raie Raman donnée par cette oscillation devrait être complètement polarisée ($\rho = 0$) aussi bien dans le cas où l'axe optique est orienté suivant le rayon diffusé que dans le cas où il est orienté suivant le rayon incident. Or cette conclusion est contredite par l'expérience. Il faut donc renoncer à l'ellipsoïde des réfractivités.

Pour expliquer la dépolarisation observée je reviendrai à la formule de Kramers-Heisenberg ⁽¹⁾. Avec les notations adoptées dans une Note précédente ⁽²⁾, une raie Raman d'oscillation $m \rightarrow n$ peut être considérée comme émise par le moment électrique dont l'amplitude a pour projections :

$$X_n = \alpha \sum_k X(kn) \begin{Bmatrix} Y(mk) \\ Z(mk) \end{Bmatrix} + \gamma \sum_k X(mk) \begin{Bmatrix} Y(kn) \\ Z(kn) \end{Bmatrix};$$

$$Z_n = \alpha \sum_k Z(kn) \begin{Bmatrix} Y(mk) \\ Z(mk) \end{Bmatrix} + \gamma \sum_k Z(mk) \begin{Bmatrix} Y(kn) \\ Z(kn) \end{Bmatrix}.$$

⁽¹⁾ Je dois cependant faire remarquer ici que c'est en partant de la formule de Kramers-Heisenberg que Manneback, puis Placzek sont arrivés au modèle de Langevin avec son ellipsoïde des réfractivités. Leur déduction n'est pas correcte. Comme Manneback applique ses formules aux liquides, il aboutit à des conclusions exactes. Mais Placzek paraît les étendre à tort aux cristaux; Matossi écrit dans un article récent (*Physikalische Zeitschrift* 34, 1933, p. 231) que la raie 1087 cm^{-1} de la calcite devrait être complètement polarisée, selon Placzek, dans le cas où l'axe optique est parallèle au rayon diffusé.

⁽²⁾ J. CABANNES et D. OSBORNE, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1410. Dans cette Note nous avons surtout cherché à schématiser nos résultats expérimentaux. Mais lorsqu'on étudie de plus près, en mécanique ondulatoire, les systèmes polyatomiques à axe de symétrie et leurs transitions électroniques, on retrouve notre schéma. Si l'état initial m et l'état final n sont symétriques par rapport à l'axe, les deux moments électriques $\vec{P}(mk)$ et $\vec{P}(kn)$ sont, *tous les deux*, soit parallèles, soit perpendiculaires à l'axe. Si l'état final n est antisymétrique par rapport à un axe binaire, les deux moments sont, *l'un* parallèle, *l'autre* perpendiculaire à l'axe. Si l'on a un axe d'ordre supérieur à 2, des oscillations dégénérées apparaissent, et les moments $\vec{P}(mk)$ et $\vec{P}(kn)$ que fait intervenir une raie Raman dégénérée peuvent être, soit tous les deux perpendiculaires à l'axe; soit l'un perpendiculaire et l'autre parallèle. Comme suite à ces remarques, je dois rectifier une erreur que nous avons commise dans la Note citée, et que m'a signalée Manneback. Dans les émissions de lumière, $m \rightarrow k \rightarrow n$, $m \rightarrow l \rightarrow n$, $m \rightarrow r \rightarrow n$, ce ne sont pas les intensités lumineuses qui s'ajoutent, mais les amplitudes des vecteurs. Si l'on observe une addition des intensités, c'est que l'état final a changé: on peut avoir, par exemple, deux raies voisines (une symétrique et une dégénérée) que le spectrographe n'a pas séparées.

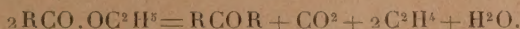
Par symétrie, lorsque l'axe optique est dirigé suivant Oy , les composantes $X(kn)$ et $Z(kn)$ d'une part, $X(mk)$ et $Z(mk)$ d'autre part, sont égales, ce qui donne $X_n = Z_n$ et $\rho = 1$.

Pour retrouver d'une manière simple le fait expérimental, on peut imaginer qu'une vibration lumineuse excitatrice perpendiculaire à l'axe optique fait apparaître dans la molécule un moment électrique induit circulaire, droit ou gauche. Si les moments circulaires induits dans un grand nombre de molécules identiquement orientées n'ont aucune relation de phase, le rayon diffusé dans la direction de l'axe transportera de la lumière naturelle, conformément à l'expérience.

Dans un liquide, où les molécules sont orientées au hasard, cette manière de voir se confond avec la théorie habituelle de l'anisotropie moléculaire : on doit effectuer un calcul de moyennes qui conduit dans les deux cas au même résultat.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition catalytique, en phase gazeuse, des éthers-sels des acides forméniques par la ponce sulfurique.* Note de M. JEAN-BAPTISTE SENDERENS.

I. J'ai montré que lorsqu'on fait passer vers 360° , sur l'alumine précipitée et séchée, les vapeurs de divers éthers-sels, acétate, propionate, butyrate d'éthyle, on obtient les cétones correspondantes



Avec d'autres catalyseurs, sulfate d'alumine, thorine, les réactions étaient différentes; le premier n'attaquant guère que le résidu C^2H^5 de l'alcool lequel semblait moins décomposé que le résidu acide par le second ⁽¹⁾.

J'ai repris cette question en employant comme catalyseur la ponce sulfurique.

II. On sait que l'acide sulfurique agit sur l'un des éléments de l'éther-sel, l'alcool, pour donner, selon la température, l'éther-oxyde ou le carbure.

Son action sur l'autre élément, l'acide forménique, était moins connue. Après l'avoir étudiée avec Aboulenc sur le mélange de 1^{vol} d'acide forménique et de 5^{vol} d'acide sulfurique ⁽²⁾ j'ai essayé de la préciser en phase gazeuse.

⁽¹⁾ J. B. SENDERENS, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, 3, 1908, p. 826, et 5, 1909, p. 481; *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, 28, 1913, p. 375.

⁽²⁾ SENDERENS et ABOULENC, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1087.

A cet effet, j'ai dirigé les vapeurs d'acides forméniques sur de la pierre ponce granulée imbibée d'acide sulfurique, dont je garnissais des nacelles qui étaient chauffées ensuite au four électrique.

Ici, comme pour les alcools ⁽¹⁾, la réaction est plus régulière avec les hydrates qu'avec l'acide sulfurique concentré. J'employais un acide marquant 57° B⁶, correspondant à l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

La conclusion de ces expériences est que les acides forméniques donnent avec l'acide sulfurique en phase gazeuse les mêmes produits qu'en système liquide, mais la réaction se manifeste à une température plus haute et avec une vitesse beaucoup moindre.

C'est ainsi que mêlé à 5^{vol} d'acide sulfurique, nous avons constaté que 1^{vol} d'acide propionique donnait par minute, à 165°, 5^{cm}³ de CO et CO², tandis que sa décomposition par la ponce sulfurique en phase gazeuse ne se manifeste que vers 195°, avec 2^{cm}³ par minute du même mélange CO et CO², sans trace de carbures dans l'un et l'autre cas.

Cette différence dans la température et la vitesse de réaction s'explique par les doses d'acide sulfurique employées, qui sont très grandes dans le mélange liquide et minimales en phase gazeuse.

III. Remplaçons l'acide propionique par le propionate de propyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}.\text{OC}^3\text{H}^7$. Ses vapeurs, en passant sur la ponce sulfurique, se décomposent nettement à 160°, en donnant comme gaz :

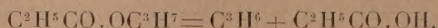
CO	6	pour 100
CO ²	3,8	»
C ³ H ⁶	90,2	»
Propylène.		

Le liquide recueilli est un mélange d'acide propionique et de très peu de propionate de propyle échappé à la décomposition.

Dans le tube, la ponce sulfurique n'a pas changé d'aspect.

Comme à 160° nous avons vu que cette ponce n'agit pas, en phase gazeuse, sur l'acide propionique, la faible proportion de CO et CO² doit être mise sur le compte d'une légère oxydation de C³H⁶ par l'acide sulfurique, d'où résulte une très faible odeur de SO².

Ainsi à 160° la ponce sulfurique dédouble le propionate de propyle en ses deux éléments : alcool transformé en carbure, et acide propionique reste intact :



(¹) J. B. SENDERENS, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1335.

A 210° le gaz est abondant et a comme composition :

CO	41	pour 100
CO ²	34,5	»
C ³ H ⁶	24,5	»

On ne trouve dans le liquide recueilli que de l'eau avec une minime proportion d'acide propionique et de propionate de propyle, ce qui montre qu'à 210° la décomposition a atteint les deux éléments de l'éther, acide et alcool. Cette décomposition se traduit par le charbonnement de la ponce, la destruction totale du radical C²H³ de l'acide, le dégagement de SO² et les fortes proportions de CO et CO², qui sont comparables à celles que j'ai observées dans la destruction de l'acide propionique chauffé seul à 210°.

IV. On retrouve des résultats semblables avec les autres éthers :

Ainsi avec l'isobutyrate d'éthyle (CH³)²CH.CO²C²H⁵, on a :

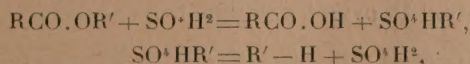
Gaz.	Température de la réaction.		
	170°.	205°.	220°.
CO pour 100	4,3	15,1	30,7
CO ² »	3,3	8,2	12
C ² H ⁴ »	92,4	76,7	57,3

Avec l'acétate de propyle CH³.CO²C³H⁷ :

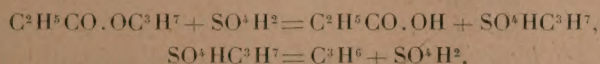
	160°.	220°.
CO pour 100	5,3	38,7
CO ² »	2,6	41,3
C ³ H ⁶ »	92,1	20,0

V. D'après ces expériences la décomposition des éthers-sels des acides forméniques, en phase gazeuse, par la ponce sulfurique, se ferait en deux étapes :

Dans une première étape qui correspond à la température la plus basse où se manifeste la décomposition, la ponce sulfurique agit *catalytiquement* pour dédoubler l'éther en ses deux éléments, acide et alcool, et pour transformer ce dernier en carbure éthylénique,



C'est ainsi qu'avec le propionate de propyle à 160° on a



Dans une seconde étape, à température suffisamment élevée, tandis que se poursuit la production du carbure $R'-H$, l'acide forménique subit de la part de l'acide sulfurique, non plus une décomposition catalytique mais une action *destructive* qui donne du CO , du CO^2 , de l'eau et du charbon.

VI. La conséquence qui se dégage de ces faits, c'est que dans les éthers $RCO.OR'$, les deux résidus R d'acide et R' d'alcool ont, dans la molécule d'éther, des attaches différentes, de telle sorte que R' forme avec SO^4H^2 le composé temporaire SO^4HR' , d'où résulte $R'-H$, tandis que R est directement détruit. De là vient que les mêmes résidus C^2H^5 et C^3H^7 , selon qu'ils tiennent la place de R' ou de R , sont transformés *catalytiquement* par SO^4H^2 en carbures éthyléniques C^2H^4 et C^3H^6 , ou sont directement détruits.

M. ÉMILE PICARD, en présentant un volume de M. PIERRE DIVE, intitulé *La dérive des continents et les mouvements intra-telluriques*, pour lequel il a écrit une *Préface*, s'exprime ainsi :

On connaît la théorie de la dérive des continents du géologue allemand Wegener. A la suite de ses belles études sur les courants internes de fluides visqueux en rotation, M. Pierre Dive a été amené à penser qu'on ne peut opposer aux idées de Wegener des objections fondées sur la dynamique des fluides; c'est une des conclusions de son ouvrage.

Le livre de M. Dive, clairement écrit et très documenté, intéressera à la fois le grand public et les spécialistes. On y trouvera, outre des discussions d'ordre mécanique, des considérations géologiques, géodésiques, géographiques. Il est d'ailleurs loisible aux partisans des idées de Wegener d'admettre que le phénomène de la dérive n'a plus guère d'ampleur aujourd'hui sur notre Terre vieillie, ou qu'il tend à prendre un caractère périodique; des mesures fréquentes de longitudes au moyen de la télégraphie sans fil pourront peut-être donner des renseignements à ce sujet.

M. A. DE LA BAUME PLUVINEL s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie le premier fascicule d'une nouvelle *Bibliographie de l'Astronomie*.

Jusqu'ici, la bibliographie de l'Astronomie était faite, en France, par les soins de deux Sociétés : d'une part, la Société astronomique de France publiait dans son *Bulletin* des articles de mise au point des diverses branches

de l'Astronomie avec l'indication des sources auxquelles les auteurs avaient puisé; d'autre part, l'Association française d'observateurs d'étoiles variables de Lyon faisait paraître, sous la direction de M. Mascart, une bibliographie rapide de l'Astronomie.

Dans un but d'intérêt général, ces deux Sociétés ont décidé de réunir leurs efforts et de ne publier, à partir de 1933, qu'une seule bibliographie. C'est la Société astronomique de France, qui se chargera, à l'avenir, d'assurer la publication de cette nouvelle bibliographie.

Pour répondre à un vœu émis par l'Union astronomique internationale dans sa session de septembre dernier, la nouvelle bibliographie sera publiée en fascicules paraissant régulièrement tous les mois afin de tenir au courant les astronomes, aussi rapidement que possible, de la littérature astronomique.

Les Mémoires qui paraissent dans les périodiques ne sont pas analysés d'une manière détaillée, mais on fait connaître, en quelques lignes seulement, la nature de leur contenu.

Pour réunir les matériaux de notre bibliographie, nous avons recours à des collaborateurs bénévoles français et étrangers; ils se chargent de répertorier chacun un certain nombre de périodiques.

Nous espérons que notre nouvelle publication, grâce à la rapidité de ses informations et à l'abondance de sa documentation, constituera un précieux instrument de travail et sera apprécié par les astronomes de tous les pays.

M. H. LECOMTE dépose le 47^e fascicule de la *Flore générale de l'Indochine*, comprenant : *Styracacées* et *Symplocacées*, par M. A. GUILLAUMIN; *Oléacées*, par M. E. GAGNEPAIN; *Salvadoracées*, par M. P. DOP; *Apocynacées*, par M. J. PITARD.

NOMINATIONS.

M. CH. MAURAIN est désigné pour représenter l'Académie à la *Pose de la première pierre* des nouveaux bâtiments de l'*Université de Londres*, le 24 juin 1933.

ÉLECTIONS.

M. **JULES HAAG** est élu Correspondant pour la Section de Mécanique, par 38 suffrages contre 3 à M. *Jean Le Roux* et 1 à M. *René Thiry*, en remplacement de M. *H. Villat*, élu Membre de la Section.

Il y a 1 bulletin blanc et 2 bulletins nuls.

M. **GUSTAVE BINGER** est élu Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation, par 48 suffrages contre 2 à M. *Joseph Proudman* et 1 à M. *Jose Maria Torroja*, en remplacement de M. *Jean Tilho*, élu Membre de la Section.

Il y a 1 bulletin blanc.

M. **HENRI DEVAUX** est élu Correspondant pour la Section de Botanique, par 41 suffrages contre 5 à M. *Albert Maige* et 3 à M. *Clodomir Houard*.

Il y a 1 bulletin blanc.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Aperçu général sur la végétation autochtone du Lautaret (Hautes-Alpes) avec des Remarques critiques sur quelques notions phytosociologiques*, par TEODOR LIPPMAN.

2° MARCEL PATRY. *Recherches expérimentales sur la combustion et la détonation des substances explosives*. (Présenté par M. H. Le Chatelier.)

GÉOMÉTRIE INFINITESIMALE. — *Surfaces dont les lignes de courbure se correspondent avec égalité des rayons de courbure principaux homologues*.

Note de M. **SERGE FINIKOFF**.

1. On se donne deux fonctions $R(u, v)$, $R'(u, v)$: existe-t-il des surfaces S dont u, v sont les paramètres des lignes de courbure et R, R' les rayons principaux?

La question se ramène à déterminer les coefficients e, g de la représentation sphérique $d\sigma^2 = e du^2 + g dv^2$, deux fonctions φ, ψ vérifiant le système, équivalent aux équations de Gauss-Codazzi,

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{\partial e}{\partial v} = 2e\varphi, & \frac{\partial g}{\partial u} = 2g\psi, \\ \varphi \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{g} \right) + \psi \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{e} \right) + \frac{2}{g} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} + \varphi^2 \right) + \frac{2}{e} \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} + \psi^2 \right) + 2 = 0, \end{cases}$$

avec les équations complémentaires

$$(2) \quad \frac{\partial R}{\partial v} = (R' - R)\varphi, \quad \frac{\partial R'}{\partial u} = (R - R')\psi.$$

2. Un premier cas simple correspond à $\varphi = 0$; R est une certaine fonction $U(u)$, e une autre $1/U_1(u)$; ayant choisi arbitrairement U et U_1 , on prend pour ψ une intégrale arbitraire de l'équation de Riccati

$$\psi U_1 + 2U_1 \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} + \psi^2 \right) + 2 = 0.$$

et alors la seconde équation (2) permet d'obtenir $R'(u, v)$ par deux quadratures. Cela fait, il ne reste plus qu'à vérifier la seconde équation (1), qui donne pour g une expression $Vg_1(u, v)$ où V est une fonction arbitraire de v : les autres fonctions U, U_1, ψ, R' restant fixes, on obtient ainsi une famille de surfaces moulures générales dépendant de la fonction arbitraire $V(v)$.

3. Supposons maintenant $\varphi \neq 0, \psi \neq 0$; nous introduisons les nouvelles inconnues $\alpha = \psi/e, \beta = \psi/g$ et une fonction auxiliaire γ . Le système (1) devient

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{\partial \alpha}{\partial u} = -\alpha \left(\frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial u} - 2\psi \right) + \gamma - 1, & \frac{\partial \alpha}{\partial v} = \alpha \left(\frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial v} - 2\varphi \right), \\ \frac{\partial \beta}{\partial u} = -\beta \left(\frac{1}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial u} - 2\psi \right), & \frac{\partial \beta}{\partial v} = -\beta \left(\frac{1}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial v} + 2\varphi \right) - \gamma + 1. \end{cases}$$

Il entraîne

$$(4) \quad \frac{\partial \gamma}{\partial u} = a\gamma + 2\beta \left(\frac{\partial a}{\partial v} + c \right) + a, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial v} = b\gamma + 2\alpha \left(\frac{\partial b}{\partial u} + c \right) + b,$$

$$(5) \quad M\alpha + N\beta + P\gamma + Q = 0, \quad \dots$$

où l'on a posé

$$a = \frac{\frac{\partial \varphi}{\partial u}}{\varphi} - 2\psi, \quad b = \frac{\frac{\partial \psi}{\partial v}}{\psi} - 2\varphi, \quad c = \frac{\partial \varphi}{\partial u} + \frac{\partial \psi}{\partial v},$$

et où M, N, P, Q sont certaines expressions de φ et ψ . Les différentiations successives nous donnent des équations linéaires en α, β, γ : *s'il existe deux surfaces S, S' avec les mêmes R, R' , il en existe une infinité. Si l'équation (5) est une identité, le système (3), (4) est complet et les surfaces S forment une famille ∞^3* . Une surface S donnée *a priori* qui n'est pas surface moulure, fournit donc soit 0, soit ∞^1 , soit ∞^2 , soit ∞^3 surfaces S' correspondantes.

4. Les équations $M = N = P = Q = 0$, qui donnent ce dernier cas, permettent de supposer

$$\varphi = \frac{1}{2(v-u)}, \quad \psi = \frac{1}{2(u-v)},$$

$$d\sigma^2 = \frac{u-v}{4} \left\{ \frac{du^2}{(u-c_1)(u-c_2)(u-c_3)} - \frac{dv^2}{(v-c_1)(v-c_2)(v-c_3)} \right\},$$

où c_1, c_2, c_3 sont des constantes arbitraires : *autrement dit les lignes de courbure ont pour image sphérique un système de coniques homofocales sphériques*; R et R' sont les dérivées par rapport à u et v d'une solution arbitraire de l'équation de Laplace célèbre $E(1/2, 1/2)$; cette solution choisie, la variation de c_1, c_2, c_3 donne le système ∞^3 de surfaces annoncées : il va sans dire que nous négligeons les paramètres de déplacement. C'est ainsi que l'ensemble des quadriques forme une famille ∞^3 de surfaces associées.

5. Le problème traité ici admet une généralisation immédiate : trouver deux surfaces S, S' en correspondance ponctuelle conservant les lignes de courbure, les rayons principaux \bar{R}, R' de S' étant des fonctions données *a priori* de R et R' . Si l'on désire conserver à la fois la courbure totale et la courbure moyenne, nous avons d'abord le cas étudié dans cette Note, puis le cas $\bar{R} = R', \bar{R}' = R$ dont on connaît une solution classique : deux surfaces à courbure moyenne totale constante déformées l'une de l'autre et parallèles à deux surfaces à courbure totale constante, transformées d'Hazzidakis l'une de l'autre.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la représentation conforme de deux espaces de Finsler.*

Note de M. **ST. GOLAB**, présentée par M. Élie Cartan.

J'ai démontré ⁽¹⁾ qu'une transformation conforme de l'espace de Finsler sur l'espace euclidien est possible seulement dans le cas où l'espace de Finsler en question constitue un espace de Riemann.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 25-27.

M. M. S. Knebelman observe que mon théorème forme un cas particulier du corollaire de son théorème publié en 1929 ⁽¹⁾. Voici l'énoncé du théorème de M. Knebelman : L'espace de Finsler qui se laisse représenter conformément sur un espace de Riemann est aussi forcément un espace de Riemann.

Or le travail de M. Knebelman ne m'était pas connu. Cependant, je suis obligé d'observer que nos théorèmes sont tout à fait différents, bien que leurs formes soient analogues. Tout réside en ce que le terme « conforme » a un sens différent dans le théorème de M. Knebelman et dans le mien.

En généralisant la notion de l'homothétie des figures dans la géométrie euclidienne au cas de la représentation conforme de deux espaces métriques riemanniens, on a postulé, pour cette représentation :

- I. La proportionnalité des longueurs d'arcs ;
- II. L'égalité des angles ⁽²⁾.

C'est Gauss (si je le sais bien) qui a remarqué le fait qu'une quelconque de ces deux propriétés implique l'autre. Ce fait est donc bien connu depuis longtemps, s'il s'agit des espaces de Riemann. Il n'a pas été cependant démontré dans la géométrie de Finsler, où nous disposons de plusieurs définitions de l'angle et où, par conséquent, la propriété II admet plusieurs interprétations. Dans le théorème de M. Knebelman, la propriété I sert de base à la définition du terme conforme, tandis que c'est la propriété II qui joue le même rôle dans mon théorème. Il est donc manifeste que le rapport de nos théorèmes sera clair lorsque nous aurons établi le rapport des propriétés I et II dans la géométrie de Finsler. Nous démontrerons à cet effet le suivant

THÉORÈME. — *Si l'on adopte pour base de la métrique angulaire la définition de Landsberg ⁽³⁾, alors toute représentation de deux espaces de Finsler peut posséder les propriétés I et II seulement simultanément.*

Démonstration. — Il est presque évident que la propriété I entraîne la propriété II. En effet, de la propriété I il résulte, en vertu d'un théorème de M. Knebelman (*loc. cit.*) que $F_2(x, dx) = \varphi(x) F_1(x, dx)$ où le facteur φ ne dépend pas de dx (F_1 et F_2 désignent les fonctions fondamentales au moyen desquelles on définit la métrique de Finsler). De l'égalité précédente résulte l'égalité des deux intégrales représentant les angles au

(1) *Proc. Nat. Acad. Sci.* 15, 1929, p. 376-379.

(2) Cette deuxième propriété est appelée en Allemagne *Winkeltreu*.

(3) G. LANDSBERG, *Jahresbericht Deutsch. Math. Ver.*, 16, 1907, p. 36-46, 547-551.

sens de Landsberg dans les deux espaces, c'est-à-dire la propriété II a lieu.

Supposons maintenant que la propriété II subsiste. Il suffit de se borner au cas de deux espaces à deux dimensions. En posant

$$(1) \quad f_1(\varphi) = F_1(x; \cos \varphi, \sin \varphi), \quad f_2(\varphi) = F_2(x; \cos \varphi, \sin \varphi),$$

nous déduisons de la propriété II au bout de quelques calculs l'équation suivante :

$$(2) \quad \frac{f_2''(\varphi)}{f_2(\varphi)} = \frac{f_1''(\varphi)}{f_1(\varphi)}.$$

De là nous obtenons par une intégration

$$(3) \quad \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{f_2}{f_1} \right) = \frac{\bar{c}}{f_1^2},$$

où \bar{c} est une constante. Si \bar{c} était différent de zéro, la fonction f_2/f_1 serait, comme il résulte de ce qui précède, monotone et elle ne serait pas périodique contrairement à la propriété (1). On a donc $\bar{c} = 0$, d'où

$$(4) \quad f_2(\varphi) = c f_1(\varphi),$$

où c est constante. De là découle facilement la propriété I.

Le problème de l'équivalence des propriétés I et II dans le cas de la métrique au sens de Berwald-Synge-Taylor est facile à résoudre. On ne sait pas cependant ce qui se passe dans le cas de la métrique au sens de Bliss ⁽¹⁾. Remarquons enfin que le problème de la représentation conforme au sens de Knebelman de deux espaces de Finsler a été récemment et indépendamment résolu par M. T. Hosokawa ⁽²⁾.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une équation intégrale.*

Note de M. SOULA, présentée par M. Goursat.

1. L'équation

$$(1) \quad f(z) = \int_0^1 t^{z-1} h(t) dt,$$

où $h(t)$ est la fonction inconnue, se ramène à l'équation de Laplace et Abel par changement de variable. Elle ne peut avoir qu'une solution ⁽³⁾.

⁽¹⁾ *Trans. Amer. Math. Soc.*, 7, 1906, p. 184-196.

⁽²⁾ *Jap. Journ. Math.*, 9, 1932, p. 59-62.

⁽³⁾ Voir E. PICARD, *Leçons sur quelques types simples d'équations aux dérivées partielles*, 3^e et 6^e leçons, p. 24, 46 (Paris, Gauthier-Villars, 1927).

Je démontre d'abord que, si $h(t)$ est à variation bornée, $zf(z)$ est holomorphe et borné quand la partie réelle x de z est supérieure à zéro. Quand $h(t)$ est seulement sommable, $f(z)$ est holomorphe et borné pour $x > 1$. Il est aussi facile de montrer que $f(z)$ tend vers une limite $f(1)$ si z tend vers 1 par valeurs réelles. On peut encore démontrer que si $f(z)$ répond à ces conditions, pour que l'équation (1) soit vérifiée, il faut et suffit qu'elle le soit pour z réel et positif. Nous sommes ainsi conduits au système

$$(2) \quad f(n) = \int_0^1 t^{n-1} h(t) dt \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

et j'ai rappelé dans une Note récente (1) que de pareils systèmes peuvent être traités directement par les méthodes qui dérivent du théorème de Fischer et Riesz. Si les polynomes

$$E_n(t) = \alpha_n^{(0)} + \alpha_n^{(1)}t + \dots + \alpha_n^{(n)}t^n$$

sont orthogonaux et normaux dans l'intervalle $(0, 1)$, pour que le système (2) admette une solution, il est nécessaire et suffisant que

$$\sum [\alpha_n^{(0)}f(1) + \alpha_n^{(1)}f(2) + \dots + \alpha_n^{(n)}f(n+1)]^2$$

soit une série convergente.

Donc, pour que l'équation (1) admette une solution de carré sommable, il est nécessaire et suffisant que $f(z)$ soit holomorphe et borné pour $x > 1$, que la limite $f(1)$ existe et que cette série soit convergente.

2. Riemann a montré, comme on sait, que la solution de (1) peut s'exprimer dans certains cas par une intégrale. Reprenant le calcul par une méthode différente, je montre que la solution existe bien si $z^{1-\lambda}f(z)$ est borné pour $x > 0$ et est holomorphe pour $x = 0$ sauf, éventuellement, pour $z = 0$ et $z = \infty$, λ étant un nombre positif déterminé quelconque. Cette solution est une fonction bornée dans l'intervalle $(0, 1)$; elle admet une condition de Lipschitz d'exposant λ dans tout intervalle partiel qui n'est pas limité par $t = 0$; on a de plus $h(t) = 1$ et ce cas ne saurait être le cas général où le problème a une solution.

Je déduis de là que la condition nécessaire donnée plus haut pour l'existence d'une solution à variation bornée [$zf(z)$ borné] est suffisante pour l'existence d'une solution dont je sais seulement qu'elle est sommable.

(1) SOULA, *Comptes rendus*, 193, 1932, p. 1363.

3. Des équations

$$f(z) = \int_0^1 t^{z-1} h(t) dt, \quad f_1(z) = \int_0^1 t^{z-1} h_1(t) dt$$

je déduis

$$f(z) f_1(z) = \int_0^1 t^{z-1} \psi(t) dt$$

quand

$$\psi(t) = \int_t^1 h\left(\frac{t}{s}\right) h_1(s) \frac{ds}{s}$$

dans des cas particuliers et spécialement si h et h_1 sont bornés.Il est intéressant de remarquer que l'on a encore $\psi(1) = 0$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'intégration d'une classe d'équations linéaires aux dérivées partielles du second ordre à une fonction inconnue de n variables indépendantes.* Note de M. A. TSORTSIS, présentée par M. Goursat.

1. La méthode des faisceaux de transformations infinitésimales, que j'ai appliquée ⁽¹⁾ à l'intégration des équations non linéaires aux dérivées partielles du troisième ordre s'applique aussi avec succès aux équations linéaires. Elle met en évidence des particularités intéressantes au point de vue des invariants et de l'intégration de ces dernières équations. Voici les résultats pour une équation linéaire du second ordre à une fonction inconnue de n variables indépendantes à caractéristiques doubles.

2. Les équations en question sont de la forme

$$(i) \quad \Phi = p_{11} + 2\xi_2 p_{12} + \xi_2^2 p_{22} + 2\xi_3 p_{13} + \xi_3^2 p_{33} + \psi = 0 \quad (\alpha \neq \beta = 2, 3, \dots, n),$$

où ξ, ψ sont des fonctions de $x, x_1, \dots, x_n; p_1, \dots, p_n$ ⁽²⁾. L'intégration de (1) se ramène à celle du sous-faisceau F_0 de

$$(F) \quad X_i f = \frac{\partial f}{\partial x_i} + p_i \frac{\partial f}{\partial x} + p_{i\alpha} \frac{\partial f}{\partial p_\alpha}; \quad P_{ik} f = \frac{\partial f}{\partial p_{ik}} \quad (\alpha, i, k = 1, 2, \dots, n),$$

de degré $N - 1$ [$N = n + n(n+1)/2$] qui laisse Φ invariant. En introduisant comme variables

$$\Phi; \rho_i = p_{1i} + \xi_2 p_{2i} = \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} \quad (\alpha, i = 2, 3, \dots, n),$$

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 159.

⁽²⁾ On garde ici les notations de la Note citée.

à la place de $p_{11}, p_{12}, \dots, p_{1n}$, le sous-faisceau caractéristique S , qui correspond à (1), se trouve avoir comme base

$$(S) \quad \begin{cases} Kf = \Lambda f + \rho_x M_\alpha f + \{ - (2\rho_\beta N_\alpha \xi_\beta + N_\alpha \psi) \\ \quad + \rho_{\alpha\beta} [N \xi_\beta - M_\beta \psi + \rho_\gamma (M_\gamma \xi_\beta - 2M_\beta \xi_\gamma)] \} R_\alpha f, \\ K_{ji} f = P_{ij} f \end{cases} \quad (\alpha, \beta, \gamma, i, j = 2, 3, \dots, n),$$

avec

$$\begin{aligned} \Lambda f &= \frac{\partial f}{\partial x_1} + \xi_x \frac{\partial f}{\partial x_x} + (p_1 + \xi_x p_x) \frac{\partial f}{\partial x} - \psi \frac{\partial f}{\partial p_1}; \\ N_i f &= \frac{\partial f}{\partial x_i} + p_i \frac{\partial f}{\partial x} + \rho_i \frac{\partial f}{\partial p_1}; \\ M_i f &= \frac{\partial f}{\partial p_i} - \xi_i \frac{\partial f}{\partial p_1}; \quad R_i f = \frac{\partial f}{\partial \rho_i}. \end{aligned}$$

3. La structure de S est représentée par les formules

$$(2) \quad (K_{ij}, K) = [N \xi_j - M_j \psi + \rho_x (M_x \xi_j - 2M_j \xi_x)] R_i f; \quad (K_{ij}, K_{hk}) = 0 \\ (\alpha, i, j, h, k = 2, 3, \dots, n).$$

Deux cas sont à distinguer : les coefficients de $R_i f$, qui figurent dans les seconds membres de (2), sont, soit nuls, soit (un au moins) différents de zéro.

Dans le second cas, en formant les dérivés successifs de S , on constate que le nombre maximum d'invariants de S est $n-1$ et que ces invariants sont au plus du premier ordre.

Dans le premier cas, S est un faisceau complet et admet $3n-1$ invariants. Pour cela il faut et il suffit que ξ, ψ satisfassent à la fois aux équations

$$N \xi_i - M_i \psi = 0; \quad M_i \xi_j = 0 \quad (i, j = 2, 3, \dots, n).$$

Soit ξ_0 l'invariant fondamental du faisceau complet $M_i f$ ($i = 2, 3, \dots, n$), qui dépendra nécessairement de p . Les formules

$$\xi_i = \partial_i; \quad p_1 + \partial_x p_x = \partial_0; \quad \frac{\partial \xi_0}{\partial x_1} + \partial_x \frac{\partial \xi_0}{\partial x_x} + \partial_0 \frac{\partial \xi_0}{\partial x} - \psi \frac{\partial \xi_0}{\partial p_1} = \partial \\ (x, i = 2, 3, \dots, n),$$

où $\partial, \partial_0, \partial_i$ sont des fonctions de ξ_0 : x, x_1, \dots, x_n , fournissent la forme explicite des équations (1) pour lesquelles S admet $3n-1$ invariants.

4. Au nombre de ces $3n-1$ invariants de S il en figure $n+1$ du premier ordre, qui constituent le système fondamental d'invariants du faisceau

complet :

$$(F_s) \quad Nf, \quad M_i f \quad (i=2, 3, \dots, n).$$

En introduisant comme variable ξ_0 à la place de p_1 , on a

$$(F_s) \quad Nf = \frac{\partial f}{\partial x_1} + \partial x \frac{\partial f}{\partial x_2} + \partial_0 \frac{\partial f}{\partial x} + \partial \frac{\partial f}{\partial \xi_0}, \quad M_i f = \frac{\partial f}{\partial p_i} \quad (x, i=2, 3, \dots, n).$$

Donc les $n+1$ invariants de F_s sont de la forme

$$J_k(\xi_0; x, x_2, \dots, x_n) \quad (k=0, 1, 2, \dots, n).$$

5. Soit M' une multiplicité quelconque à $n-1$ dimensions tracée sur une multiplicité intégrale quelconque M . Sur M' , n quelconques de J deviennent fonctions de $n-1$ variables indépendantes; et par suite il existe sur M' deux relations

$$(3) \quad J_0 = \varphi(J_2, \dots, J_n), \quad J_1 = \pi(J_2, \dots, J_n),$$

qui sont identiquement vérifiées. Mais les J restant constants sur les caractéristiques issues des divers points de M' , qui engendrent M , ces relations sont aussi vérifiées sur M . En éliminant ξ_0 entre les équations (3), on a donc l'équation de la surface intégrale de (1). De plus les fonctions φ et π peuvent être choisies arbitrairement; car, si J_0, J_1, \dots, J_n sont respectivement les invariants principaux de Nf relatifs à p_1, x, x_2, \dots, x_n (pour $x_1 = x_0$ valeur numérique arbitraire), les fonctions φ et π sont celles qui interviennent dans les données du problème de Cauchy.

$$p_1 = \varphi(x_2, \dots, x_n), \quad x = \pi(x_2, \dots, x_n) \quad (\text{pour } x_1 = x_0).$$

6. Du fait que sur toute multiplicité intégrale M , on a une relation entre n invariants du premier ordre résulte aussi la formation, par différentiations, des invariants du second ordre (*). Il est enfin à remarquer que la connaissance d'un seul invariant du premier ordre détermine l'équation.

(*) Cf. E. GOURSAT, *Leçons sur l'intégration des équations du second ordre*, 2, p. 147.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les groupes de transformations pseudo-conformes.* Note (1) de M. HENRI CARTAN, présentée par M. Élie Cartan.

1. Dans une Note récente, j'ai établi la proposition suivante (2) :

Si la structure d'un groupe continu G de transformations pseudo-conformes est celle d'un groupe de Lie, le groupe G est lui-même un groupe de Lie. Autrement dit, si les transformations de G ont la forme

$$(1) \quad z'_j = \varphi_j(z_1, \dots, z_p; t_1, \dots, t_r),$$

les fonctions φ_j étant supposées *analytiques* par rapport aux variables *complexes* z_1, \dots, z_p , et *continues* par rapport aux paramètres réels t_1, \dots, t_r , et si en outre la loi de composition des paramètres est analytique, alors les φ_j sont analytiques par rapport à l'ensemble de toutes les variables z et t (3).

Il est naturel de se demander si l'hypothèse faite relativement à la structure de G est indispensable. En effet, on tend à croire aujourd'hui que tout groupe continu est un groupe de Lie (au point de vue structure), c'est-à-dire que l'on peut choisir les paramètres de façon à rendre analytique la loi de composition sur ces paramètres (4). En attendant que cette importante propriété des groupes continus soit établie, si toutefois elle est exacte, il est intéressant de savoir que l'on peut, dès aujourd'hui, pour le cas des transformations *pseudo-conformes*, démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME 1. — *Tout groupe continu de transformations pseudo-conformes est un groupe de Lie.*

Il est bon de préciser ce que nous entendons par groupe continu de transformations pseudo-conformes. Partons d'un groupe continu abstrait g , à r paramètres u_1, \dots, u_r , et à chaque transformation (s) de ce groupe, suffisamment voisine de la transformation identique ($u_1 = \dots = u_r = 0$), faisons correspondre une transformation (S), dans l'espace de p variables

(1) Séance du 27 mars 1933.

(2) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 669.

(3) Pour plus de précision relativement aux hypothèses faites sur les transformations (1), voir la Note citée.

(4) Voir, à ce sujet, J. VON NEUMANN, *Annals of Math.*, 34, 1933, p. 170-190; CL. CHEVALLEY, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 744.

complexes z_1, \dots, z_p ,

$$(S) \quad z'_j = f_j(z_1, \dots, z_p; u_1, \dots, u_r).$$

Relativement aux transformations (S), nous supposons :

1° Que les f_j sont définies et uniformément bornées au voisinage de $z = u = 0$;

2° Que, pour chaque système de valeurs des paramètres u , les f_j sont holomorphes en z_1, \dots, z_p ; pour chaque système de valeurs des z , les f_j sont continues par rapport à l'ensemble des variables réelles u_1, \dots, u_r ;

3° Qu'à la transformation identique de g correspond la transformation identique $z'_j = z_j$; qu'à deux transformations distinctes de g correspondent deux transformations distinctes de G ; qu'au produit de deux transformations de g correspond le produit des transformations correspondantes de G .

C'est à de tels groupes que le théorème I s'applique.

2. Voici une autre proposition, relative à des groupes non supposés continus *a priori* :

THÉOREME 2. — *Étant donné, dans l'espace de p variables complexes z_1, \dots, z_p , un domaine borné quelconque D , le groupe G de toutes les transformations pseudo-conformes biunivoques de D en lui-même est un groupe de Lie, à moins que G ne soit proprement discontinu ⁽¹⁾ dans D . D'une façon précise, celles des transformations de G qui sont suffisamment voisines de la transformation identique se confondent avec celles d'un groupe de Lie.*

Jusqu'ici, le théorème 2 avait été vérifié expérimentalement pour des classes particulières de domaines (domaines cerclés et domaines analogues, dans le cas de deux variables complexes). On voit maintenant que, pour déterminer, dans l'espace de p variables complexes, tous les domaines bornés qui admettent un groupe non proprement discontinu de transformations pseudo-conformes, il suffit de déterminer tous les groupes de Lie à p variables complexes (ce qui est possible, au moins théoriquement), puis de chercher les domaines bornés invariants par ces groupes. M. Élie Cartan, dans un travail non encore publié, avait déjà entrepris cette étude pour les groupes de Lie transitifs à deux variables complexes; ses résultats, combinés avec le théorème 2, conduisent à la proposition suivante :

⁽¹⁾ G est proprement discontinu dans D si les transformés d'un point quelconque de D par toutes les transformations de G n'ont aucun point d'accumulation intérieur à D .

Si un domaine borné de l'espace de deux variables complexes x et y admet un groupe transitif de transformations pseudo-conformes, ce domaine peut se représenter soit sur l'hypersphère $|x|^2 + |y|^2 < 1$, soit sur le dicylindre $|x| < 1, |y| < 1$.

3. Les théorèmes 1 et 2 sont des cas particuliers d'un théorème plus général qu'il serait trop long d'exposer ici, et qui sera publié dans un autre Recueil, ainsi que la démonstration des théorèmes 1 et 2. Je signale qu'au cours de la démonstration intervient une proposition intéressante en elle-même, et que voici :

THÉORÈME 3. — *Étant données, dans l'espace de p variables complexes, deux hypersphères concentriques Σ et Σ' (Σ' intérieure à Σ), il existe un nombre positif α qui jouit de la propriété suivante : il n'existe, dans Σ , aucune transformation pseudo-conforme T telle que toutes ses puissances soient pseudo-conformes dans Σ' , et que chacune d'elles, y compris la transformation T elle-même, déplace chaque point de Σ' d'une distance plus petite que α . On peut effectivement donner une expression de α en fonction des rayons de Σ et Σ' .*

Le théorème 3 peut encore s'énoncer brièvement de la façon suivante : un groupe de transformations pseudo-conformes ne peut pas contenir de sous-groupes arbitrairement petits.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une inégalité différentielle dans la théorie des fonctions analytiques.* Note de M. **TORSTEN CARLEMAN**, présentée par M. Émile Borel.

Soit $f(z) = f(x + iy)$ une fonction analytique régulière à l'intérieur d'un domaine connexe D s'étendant à l'infini et satisfaisant en les points finis de la frontière de D à la condition $|f(z)| < \alpha < 1$. Supposons que la section S_x de D par une parallèle à l'axe des y d'abscisse x quelconque soit finie. Soit $U(x)$ la borne supérieure des longueurs des segments de S_x . Désignons par

$$u(x, y) = \log^+ |f(x + iy)|$$

une fonction qui est égale à $\log |f|$ ou à zéro suivant que $|f| \geq 1$ ou $0 \leq |f| < 1$, et prenons comme mesure de la croissance de f l'expression

$$(1) \quad J(x) = \int_{S_x} u(x, y)^2 dy = \int_{S_x} (\log^+ |f(x + iy)|)^2 dy.$$

Cela posé, nous pouvons démontrer que $\varphi(x)$ satisfait à l'inégalité différentielle

$$(2) \quad \varphi''(x) \geq \frac{1}{2} \frac{\varphi'(x)^2}{\varphi(x)} + \frac{2\pi^2}{l(x)^2} \varphi(x),$$

qui peut encore s'écrire

$$(3) \quad \frac{d^2 \sqrt{\varphi}}{dx^2} \geq \frac{\pi^2}{l(x)^2} \sqrt{\varphi}.$$

En dérivant (1) deux fois par rapport à x on obtient, en effet,

$$(4) \quad \varphi'(x) = 2 \int_{s_x} u \frac{\partial u}{\partial x} dy,$$

$$(5) \quad \begin{aligned} \varphi''(x) &= 2 \int_{s_x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dy + 2 \int_{s_x} u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dy = 2 \int_{s_x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dy - 2 \int_{s_x} u \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} dy \\ &= 2 \int_{s_x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dy + 2 \int_{s_x} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 dy. \end{aligned}$$

Or nous avons, en appliquant l'inégalité de Schwarz à (4),

$$(6) \quad \int_{s_x} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 dy \geq \frac{1}{l} \frac{\varphi'(x)^2}{\varphi(x)}.$$

2. D'autre part, en vertu d'un théorème élémentaire du calcul des variations,

$$(7) \quad \int_{\varphi_x} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 dy \geq \frac{\pi^2}{l(x)^2} \int_{\varphi_x} u^2 dy = \frac{\pi^2}{l(x)^2} \varphi(x).$$

En portant les inégalités (6) et (7) dans (5) on obtient l'inégalité cherchée.

Si D s'étend à l'infini du côté des x positifs et si $|f(s)|$ ne reste pas borné pour $x \rightarrow +\infty$, il existe un nombre x_0 tel que $\varphi'(x) > 0$ pour $x > x_0$.

En posant, dans (2), $\varphi = e^\psi$, on trouve

$$\psi'^2 + 2\psi'' \geq \frac{4\pi^2}{l(x)^2},$$

d'où l'on conclut

$$(8) \quad \begin{aligned} \frac{2\pi}{l(x)} &\leq \sqrt{\psi'^2 + 2\psi''} \leq \psi' + \frac{\psi''}{\psi'}, \\ 2\pi \int_{x_0}^x \frac{dx}{l(x)} &\leq \psi(x) + \log \psi' + O(1) \leq \psi(x) + \psi'(x) + O(1), \\ 2\pi \int_{x_0}^x \frac{x-s}{l(s)} ds &\leq \int_{x_0}^x \psi(s) ds + \psi(x) + O(x). \end{aligned}$$

La méthode que nous avons appliquée s'étend immédiatement à des fonctions harmoniques à plusieurs variables.

L'inégalité (2) peut dans certains cas rendre les mêmes services qu'un théorème important dû à M. Ahlfors. C'est ainsi que nous pouvons démontrer en quelques lignes l'hypothèse de M. Denjoy sur les valeurs asymptotiques des fonctions entières. Soit $F(Z)$ une fonction entière d'ordre ρ ayant n valeurs asymptotiques différentes. Il existe donc n courbes L'_1, L'_2, \dots, L'_n sans points communs partant des points de la circonférence $|Z| = 1$ et allant à l'infini telles que $|F(Z)|$ soit bornée sur L'_1, L'_2, \dots, L'_n mais non bornée dans le domaine D'_v qui sont séparés entre eux par les L'_v . Posons $f(z) = F(e^z)$ et considérons la transformation $z = \log Z$. Elle transforme le domaine $|Z| > 1$ découpé suivant la courbe L'_1 en une bande B de largeur 2π dans le plan des z . Aux régions D'_v correspondent certains domaines D_v appartenant à B . En remplaçant $f(z)$ par $kf(z)$ où k est une constante convenablement choisie, nous pouvons obtenir que $|f(z)| < \alpha < 1$ sur les frontières L_v des D_v . Désignons par $l_v(x)$ et $\psi_v(x)$ les quantités $l(x)$ et $\psi(x)$ relativement au domaine D_v .

Ceci posé, en appliquant l'inégalité (8), on trouve

$$2\pi \int_{x_0}^{x'} (x - s) \frac{1}{n} \sum_{v=1}^n \frac{1}{l_v(s)} ds \leq \frac{1}{n} \sum_{v=1}^n \int_{x_0}^{x'} \psi_v(s) ds + \frac{1}{n} \sum_{v=1}^n \psi_v(x) + O(x).$$

Or nous avons

$$\psi_v(x) < 2(\rho + \varepsilon)x + O(1),$$

$$\frac{1}{n} \sum_{v=1}^n \frac{1}{l_v(s)} \geq \frac{n}{\sum l_v(s)} \geq \frac{n}{2\pi};$$

donc

$$n \int_{x_0}^{x'} (x - s) ds \leq 2(\rho + \varepsilon) \int_{x_0}^{x'} s ds + O(x),$$

d'où l'on conclut

$$n \leq 2(\rho + \varepsilon),$$

quel que soit le nombre positif ε . Il s'ensuit $n \leq 2\rho$.

C. Q. F. D.

CINÉMATIQUE APPLIQUÉE. — *Sur une liaison absolument générale entre deux axes de rotation quelconques dans l'espace.* Note de M. F.-E. MYARD, présentée par M. d'Ocagne.

Nous avons démontré, dans un premier théorème (1), qu'entre deux axes de positions relatives et successives absolument quelconques dans l'espace,

(1) *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1491; 196, 1933, p. 843.

on peut toujours assurer une liaison réciproque et continue de rotation, et cela au moyen d'un *système plan* de deux couples rotoïdes.

Dans un deuxième théorème que voici, nous allons démontrer qu'entre ces deux mêmes axes, l'on peut aussi et toujours assurer une autre liaison réciproque et continue de rotation, et cela au moyen d'un *système gauche* de deux couples rotoïdes *établi en conséquence*.

Théorème. — Deux axes de positions relatives et successives quelconques dans l'espace peuvent avoir une liaison réciproque et continue de rotation, et cela au moyen d'un *système gauche* de deux couples rotoïdes, à la condition que chacun de ces deux couples rotoïdes rencontre, sous une inclinaison arbitraire, l'axe de rotation correspondant en un point tel que O ou O' , et que ces deux couples rotoïdes soient liés entre eux par un système à *trois couples* d'emboîtement, parmi lesquels deux sont des couples rotoïdes qui passent respectivement par O et O' et suivant des directions angulaires quelconques, tandis que le troisième C , placé arbitrairement, est indifféremment un couple prismatique ou rotoïde.

Remarquons d'abord que d'après ce nouveau théorème :

1° Il est indispensable que les deux couples rotoïdes de liaison rencontrent, respectivement, les axes d'entrée et de sortie — tandis que, dans le premier théorème, il n'en est rien.

2° Les deux couples rotoïdes de liaison sont gauches, et liés entre eux par un système *approprié* de trois couples d'emboîtement (tous au premier degré de liberté) — tandis que, dans le premier théorème, les deux couples rotoïdes sont liés entre eux par un couple plan, c'est-à-dire équivalent à un système de trois couples rotoïdes parallèles.

D'ailleurs ce nouveau théorème ne constitue pas une extension généralisée du précédent. Si, en effet, le système *gauche* des deux couples rotoïdes offre un plus haut degré de généralité que le système *plan*, la condition imposée, alors, à chaque couple rotoïde de rencontrer l'axe de rotation correspondant, est essentiellement restrictive.

Mais remarquons que, si les deux couples rotoïdes de liaison sont normaux, respectivement, aux deux couples rotoïdes correspondants (qui font partie du système à trois couples d'emboîtement), ces deux derniers étant, de plus, parallèles entre eux, nous retrouvons, sous forme d'un cas particulier, le premier théorème. C'est ce qui existe dans tous les joints actuels, chose logique, pratiquement. Et c'est pour cela que la théorie commune à tous ces joints relève de ce premier théorème uniquement.

Le nouveau système décrit ici peut, en somme, être regardé comme

résultant de la réunion de deux angles tétraèdres déformables ayant constamment un côté commun susceptible de varier en longueur et direction.

Dans le cas où les deux axes d'entrée et de sortie sont à distance fixe, ou plus exactement, en position relative constante, le système constitue une chaîne fermée à six couples rotoïdes, déformable au premier degré de liberté, et *banale*. (Lorsque la distance OO' est fixe, le couple C ne joue aucun rôle).

Évidemment, toute chaîne fermée, déformable au premier degré de liberté, est, en soi, un joint de transmission. Mais ce second théorème vient de nous montrer comment il est possible, géométriquement, d'avoir une nouvelle liaison généralisée entre deux axes de rotation quelconques dans l'espace, comme le précédent théorème nous en avait déjà donné une — la plus importante, pratiquement.

Et, bien entendu, des chaînes déformables, soit paradoxales (nous avons précédemment signalé le cas du mécanisme de Bennett, et de la chaîne à cinq couples rotoïdes de Myard), soit banales (angle tétraèdre, joint de Cardan) donnent, telles quelles, des liaisons de rotation entre deux axes, mais ces liaisons ne sont pas générales, les deux axes, alors, ne pouvant occuper des positions relatives absolument quelconques dans l'espace.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur la détermination optique de la direction de filets d'air en mouvement*. Note de M. A. MAGNAN, présentée par M. A. d'Arsonval.

La détermination optique de la direction des filets d'air en mouvement n'est possible directement que lorsque le mouvement est assez violent pour faire apparaître des différences d'indice de réfraction entre les divers filets. Les vitesses utilisées en aviation sont encore insuffisantes pour manifester des phénomènes optiques appréciables, même si l'on a recours à des méthodes très sensibles. Il faut arriver aux vitesses des projectiles pour que l'observation soit possible.

Pour mettre en évidence les filets d'air, j'ai pensé à l'utilisation d'une méthode déjà décrite par moi (¹); celle-ci consiste à créer dans le fluide en mouvement des variations d'indice, puis à les rendre visibles au moyen

¹) A. MAGNAN, *Le vol à voile*, Roche d'Estrez, 1, Paris, 1925, p. 69.



Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Enregistrements cinématographiques.

Fig. 1. De la colonne d'air chaud donnée par une bougie et déviée par un effluve. — Fig. 2. Du nuage d'air chaud provoqué par une étincelle électrique. — Fig. 3. De l'écoulement d'une colonne d'air chaud autour d'un cylindre. — Fig. 4. De la rencontre du jet d'air chaud venant d'un séchoir électrique avec une aile de Papillon. (Lire de haut en bas.)

d'un dispositif inspiré de la méthode d'essai des miroirs et mis au point avec l'aide de M. Chiffhot.

Sur le trajet des filets fluides à étudier, on place des fils très fins que l'on chauffe électriquement ou bien l'on provoque une colonne d'air chaud au moyen d'une source de chaleur quelconque (séchoir électrique). Le fluide chaud qui s'échappe en nappes plus ou moins épaisses possède un indice différent de celui de l'air ambiant et le montage suivant permet de le rendre très nettement visible.

Une lampe à filament ponctuel, alimentée par un courant de 6 volts et enfermée dans une boîte, éclaire un très petit trou situé au centre de courbure d'un miroir concave non argenté, de 12^{cm} de diamètre et de 3^m de rayon de courbure. Tout le pinceau de lumière venant du miroir est reçu sur la rétine à travers un écran rouge ou sur une glace dépolie de telle façon que l'on ait une image du miroir vivement éclairé pour l'observation directe ou bien encore sur une pellicule sensible, le dispositif se prêtant très bien tel quel à l'enregistrement photographique ou cinématographique.

Si l'on place, sur le trajet des rayons, une bougie allumée, on aperçoit à l'œil nu ou sur la glace dépolie dans l'image du miroir l'air chaud qui s'en échappe sous forme d'une colonne très nettement délimitée, laquelle, au moindre mouvement d'air, est déplacée et donne naissance à de violents tourbillons (*fig. 1*).

On obtient le même résultat avec n'importe quel filet d'air chaud ou froid ou de gaz réfringents. C'est ainsi qu'il est possible de rendre visibles les filets qui sont chauffés au contact de la main de certains individus, le nuage d'air chaud provoqué par une étincelle électrique (*fig. 2*), les gaz expirés par l'homme pendant qu'il respire, parle ou tousse, l'air refroidi au contact d'un bloc de glace, l'acide carbonique qui sort d'un verre d'eau de Seltz.

Mon but a été surtout de chercher à me servir de ce dispositif pour matérialiser l'écoulement de l'air autour de corps divers : cylindre (*fig. 3*), plan, ailes d'oiseaux ou d'insectes (*fig. 4*).

HYDRODYNAMIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Ondes progressives périodiques à la surface d'un bassin de faible profondeur.* Note de M. **JEAN BAURAND**, présentée par M. Villat.

La théorie de la propagation des ondes sinusoïdales rectilignes non amorties, de Lord Kelvin ⁽¹⁾, donne pour vitesse de phase de ces ondes $V = V_0 B$, V_0 étant la vitesse de ces ondes en eau profonde :

$$V_0^2 = \frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{A}{\rho} \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \text{en posant } B^2 = \tanh h \frac{2\pi h}{\lambda};$$

h est la profondeur du bassin, A la constante capillaire, ρ la masse spécifique du liquide et λ la longueur d'onde.

Utilisant une méthode que j'ai décrite ⁽²⁾, j'ai mesuré la vitesse de propagation des creux et des crêtes d'un train d'ondes périodiques dans un bassin contenant de l'eau (faible profondeur); les ondes doivent être d'assez grande longueur afin que le terme B soit nettement inférieur à l'unité. Le fond du bassin est une bonne glace épaisse supportée par un bâti rigide. L'épaisseur d'eau est mesurée en plaçant en quatre points de la glace, assez éloignés, quatre cônes de laiton de même hauteur, à pointe aiguë, pointes qui déforment la surface de l'eau lorsqu'elles la touchent : ce procédé assure l'horizontalité du fond du bassin.

Le tableau suivant indique les résultats de deux séries d'expériences. V_{oc} est la vitesse en eau profonde, calculée par la formule de Kelvin avec $A = 73$ dynes/cm. V_{om} est la vitesse en eau profonde, mesurée pour les différentes longueurs d'ondes, V_m la vitesse en faible profondeur.

h .	λ .	V_{oc} .	V_{om} .	$V_{oc} B$.	$V_{om} B$.	V_m .
cm	cm	cm/sec	cm/sec			
1,1.....	5,4	30,5	31,2	28,2	28,9	29,3
0,5.....	4,7	29,1	29,5	22,3	22,6	23,7
0,5.....	5,1	29,8	30,1	22	22,5	24
0,5.....	5,4	30,5	31,2	22,1	22,6	25,2

La mesure n'est pas très précise; l'erreur commise sur la hauteur d'eau est assez grande; dans les expériences de la deuxième série, on peut admettre que h est connu à $2/10^e$ de millimètre près, ce qui introduit une erreur

⁽¹⁾ Lord KELVIN, *Phil. Mag.*, 4^e série, 42, 1871, p. 368.

⁽²⁾ J. BAURAND, *Ann. de Phys.*, 18, 1932, p. 107.

relative moyenné de 2 pour 100 sur le terme B. L'erreur commise dans la mesure de λ se traduit par une erreur de l'ordre de 2 pour 100 sur les vitesses en eau profonde : BV_{oc} et BV_{om} ne sont donc connus qu'à 4 pour 100 près en moyenne. La mesure de la vitesse d'une crête ou d'un creux étant faite à 3 pour 100, il en résulte que la formule de Lord Kelvin est vérifiée en première approximation, mieux en prenant pour vitesse en eau profonde la vitesse mesurée que la vitesse calculée.

La différence qui subsiste est peut-être due, comme je l'ai déjà indiqué, à la nature de ces ondes, non rigoureusement sinusoïdales ; il faut toutefois remarquer que les ondes sur lesquelles on mesure les vitesses en eau profonde ou en faible profondeur sont obtenues par des méthodes très différentes : oscillations d'une colonne d'eau dans un tube vertical, ou oscillations d'un système mécanique touchant l'eau.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Au sujet du classement des combustibles liquides pour moteurs à combustion interne, à injection mécanique.*

Note de M. P. DUMANOIS, présentée par M. E. Jouguet.

Il a été reconnu que, dans les moteurs à combustion interne, à injection mécanique, le retard d'allumage, c'est-à-dire le temps qui s'écoule entre le moment où a commencé l'injection du combustible et le moment où s'effectue l'allumage, avait une importance fondamentale sur la souplesse du moteur. Plus ce temps est court, et moins la quantité de combustible susceptible de brûler d'un seul coup est considérable ; plus les pressions maxima sont faibles et plus le moteur est régulier.

MM. G. D. Boerlage et J. J. Broeze, dont les travaux ont conduit à ces résultats, ont mis au point une méthode de classement des combustibles par la détermination d'un mélange convenable de mésitylène (dont le retard d'inflammation est considérable) et de cétène (dont le retard d'inflammation est très faible) ayant le même retard que le combustible à étudier (1). La valeur du combustible s'exprime par la proportion en pour 100 de cétène du mélange. Le classement en nombre de cétène correspond aux résultats expérimentaux dans l'utilisation des moteurs, les résultats étant d'autant meilleurs que le nombre de cétène est plus élevé.

Toutefois, cette méthode de classement nécessite l'emploi d'un moteur

(1) *Engineering*, 3435, 1931, p. 603 ; 3438, 1931, p. 687 ; 3440, 1931, p. 755.

permettant la prise d'un diagramme d'indicateur correspondant à la pression normale de remplissage et d'un second diagramme correspondant à une pression moitié. Nous avons pensé à appliquer au cas des moteurs à combustion interne les résultats de nos travaux antérieurs, déjà confirmés par l'expérience, sur la formation des peroxydes et les antidétonants. Ces théories conduisent à penser que le retard d'allumage est dû au temps nécessaire pour former des produits d'oxydation instables, en proportion suffisante pour que la température d'auto-allumage du mélange d'hydrocarbures et de produits d'oxydation soit suffisamment basse. Si cette théorie est exacte, il est possible en utilisant les méthodes d'essai employées pour la détermination du nombre d'octane relatives aux essences, de classer les gas oils pour moteurs à allure rapide. A l'inverse de ce qui se passe pour les moteurs à explosion, le combustible sera d'autant plus satisfaisant que le nombre d'octane sera plus bas, et, par suite, son complément à cent, c'est-à-dire le nombre d'heptane normal qui doit varier comme le nombre de cétène, sera plus élevé.

Mais on ne peut brûler le gas oil pur dans le moteur standard C. F. R. Le principe de la méthode que nous avons employée consiste donc à mélanger à de l'essence une proportion de gas oil suffisamment faible pour que le fonctionnement du moteur reste satisfaisant et à déterminer l'élévation du nombre d'heptane normal obtenu. La proportion choisie a été de 15^{vol} de gas oil pour 85^{vol} d'essence, mélange qui fonctionne parfaitement bien avec le moteur C. F. R. dans les conditions standard 500 tours-minute et 150° comme température du fluide réfrigérant.

Afin de vérifier le bien-fondé de notre théorie, nous avons demandé à M. Boerlage de bien vouloir nous envoyer 15 échantillons de gas oil dont il avait préalablement déterminé le nombre de cétène. Nous avons alors effectué le classement relatif en nombre d'heptane avec deux essences de dilution très différente et l'avons confronté avec celui résultant du nombre de cétène. Les résultats sont les suivants :

Échantillon.	Nombre de cétène.	Nombre d'heptane.		Densité.
		Essence 1.	Essence 2.	
L	14	38,5	32,5	0,9358
P	24	40	33	0,9098
E	23	40,5	33	0,9544
G	32	42	33,3	0,9050
A	38	43	33,7	0,8710
O	34	43,5	34	0,8876
D	36	44	34	0,8616

Échantillon	Nombre de cétène.	Nombre d'heptane.		Densité.
		Essence 1.	Essence 2.	
N.....	44	46	36,5	0,8658
F.....	47	46	36	0,8546
B.....	51	47	37	0,8578
M.....	54	48,5	38	0,8444
H.....	56	50	39	0,8034
C.....	61	50	39	0,8286
K.....	64	50,5	39,5	0,8248
J.....	65	51	40	0,8518

Ils montrent une concordance remarquable de classement, sauf pour l'échantillon A pour lequel le nombre de cétène lui-même, d'après les renseignements ultérieurs de M. Boerlage, est vraisemblablement trop élevé, et ce classement se conserve indépendamment de l'essence de base qui sert à la dilution. Ils montrent en même temps la précision qu'il est possible d'obtenir avec le moteur C. F. R.

Dans ces conditions, on peut considérer qu'il est possible de déterminer la valeur du gas oil en utilisant sans aucune modification le moteur standard C. F. R. employé pour la détermination du nombre d'octane des moteurs à explosion. On trouve également dans ces résultats une confirmation des théories précédemment exposées (1).

ASTROPHYSIQUE. — *Sur l'absorption du rayonnement cosmique par l'atmosphère.* Note de M. ÉMILE SEVIN, présentée par M. Ernest Esclangon.

Soient I et μ l'intensité et le coefficient d'absorption du rayonnement cosmique en un point de l'atmosphère où la pression est p . De la relation $dI/dp = -\mu I$, il pouvait sembler naturel de déduire que la valeur absolue, de la dérivée dI/dp , devait régulièrement croître, avec l'altitude, puisqu'on imaginait que, lorsqu'on s'élevait, I et μ augmentaient simultanément, l'augmentation de μ se présentant comme une conséquence logique de la prédominance relative, plus marquée, de l'intensité des composantes molles aux grandes altitudes. Or les récentes explorations de la stratosphère (2) ont montré que cette question nécessitait une complète mise au

(1) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 292.

(2) E. REGENER, *Naturwiss.*, 38, 1932, p. 695-699; A. PICCARD et M. COSYNS, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 604.

point; il résulte en particulier, des observations de M. E. Regener, que si I augmente bien avec l'altitude, dI/dp tend vers zéro, ou tout au moins vers une valeur absolue très faible, quand on s'approche des confins de l'atmosphère, et il faut en conclure que le coefficient μ tend lui-même à s'annuler.

L'intensité du rayonnement étant d'ailleurs évaluée d'après le nombre d'ions libérés, ces faits expérimentaux prouvent qu'il est indispensable d'établir une nette distinction entre l'agent qui provoque l'apparition des ions et l'agent qui intervient dans le mécanisme de l'absorption : dans les parties les plus reculées de l'atmosphère, le premier de ces agents est présent, et agit avec la plus grande activité, alors que le second ne se manifeste pas encore. Mais il se trouve en même temps démontré que les ions, qui naissent dans ces régions, ne peuvent résulter que de l'arrachement de particules comportant une faible énergie de liaison par rapport aux atomes; ces particules ne peuvent être que des électrons extra-nucléaires et, à ce moment, la stabilité des noyaux ne saurait être en cause, sans quoi le calcul montre qu'il y aurait absorption notable.

A nos yeux, le premier agent n'est autre que le rayonnement électromagnétique primaire, dû à la radioactivité des protons libres, dont nous avons donné les caractéristiques ⁽¹⁾. Souvenons-nous maintenant que, d'après la conception ondulatoire des rayonnements électromagnétiques, ceux-ci entraînent et guident les particules suivant une loi que nous avons fait connaître ⁽²⁾ : dans un rayonnement de longueur d'onde λ , les vitesses stables, d'un électron de masse m'_0 , sont telles que les quantités de mouvement à considérer se trouvent définies par l'expression $m'_0 v / \sqrt{1 - \beta^2} = ph/\lambda$, où $\beta = v/c$ et où p , qui est susceptible de prendre une valeur entière quelconque, est en général égal à un. Les électrons extra-nucléaires arrachés aux atomes forment ainsi, *progressivement*, un rayonnement secondaire régulier, qui constitue, pensons-nous, le second agent, celui par l'intermédiaire duquel s'opère l'absorption.

Calculons l'énergie ε d'un électron entraîné par une composante de fréquence ν . De la relation

$$\frac{m'_0 v}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{h}{\lambda} = \frac{h \nu}{c},$$

on tire, en élevant au carré,

$$\beta^2 [(m'_0 c)^2 + (h \nu)^2] = (h \nu)^2;$$

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 698.

⁽²⁾ *Gravitation, lumière et électromagnétisme*, p. 59.

d'où

$$1 - \beta^2 = \frac{(m'_0 c^2)^2}{(m'_0 c^2)^2 + (h\nu)^2},$$

et, $(m'_0 c^2)^2$ étant ici négligeable devant $(h\nu)^2$, on a sensiblement

$$1 - \beta^2 = \frac{(m'_0 c^2)^2}{(h\nu)^2}.$$

Il vient alors

$$\varepsilon = \frac{m'_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} = h\nu,$$

et, $\sqrt{1 - \beta^2}$ étant très petit, cette énergie est, pour la plus grande partie, de l'énergie cinétique.

Finalement, on voit que, d'après la conception ondulatoire des rayonnements électromagnétiques comme dans l'hypothèse des photons, l'absorption du rayonnement cosmique résulte du bombardement et de la dislocation des atomes par des corpuscules qui présentent, individuellement, des caractères mécaniques identiques (quantité de mouvement $h\nu/c$ et énergie $h\nu$). Mais il est essentiel de considérer que, s'il existait des photons dans les rayonnements électromagnétiques, au lieu de se manifester progressivement, l'absorption du rayonnement cosmique commencerait brutalement, et il en serait d'ailleurs de même si le rayonnement primaire était constitué par des électrons, de très grande énergie cinétique, provenant de l'extérieur de l'atmosphère. Cette dernière manière de voir, comme l'hypothèse des photons, conduisent donc à des prévisions qui sont en désaccord avec les faits expérimentaux.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Au sujet des équations de l'électromagnétisme.*

Note (1) de M. F. PRUNIER.

Considérons dans le vide un phénomène électromagnétique quelconque obéissant aux équations de Maxwell. Soient X, Y, Z les composantes du vecteur électrique, L, M, N celles du vecteur magnétique, G_1 , G_2 , G_3 celles du potentiel vecteur, et H le potentiel scalaire. Chacune de ces dix quantités satisfait à l'équation des ondes.

Prenons ce mot au sens d'Hugoniot, et soit $\Phi(x, y, z, t) = 0$ l'équation

(1) Séance du 27 mars 1933.

du front de l'onde. A un instant infiniment peu postérieur au passage de l'onde, les quantités envisagées ont des parties principales de la forme

$$\frac{1}{2} X_0 \Phi^2, \dots, \frac{1}{2} G_{01} \Phi^2, \dots,$$

les lettres à indices 0 désignant certains vecteurs, et Φ la valeur prise au point et à l'instant considérés par le premier membre de l'équation du front. Supposons cette équation écrite de telle manière que les dérivées partielles $\partial\Phi/\partial x, y, z$ et $-\partial\Phi/\partial t$ soient respectivement les cosinus directeurs α, β, γ de la normale au front et la vitesse c de propagation de l'onde.

Les dérivées partielles des X, \dots, H ont des parties principales de la forme $\partial X/\partial y = \beta X_0 \Phi$, etc.

Si nous substituons ces valeurs dans les équations de Maxwell-Lorentz, nous obtenons deux groupes d'équations de la forme

$$L_0 = \beta Z_0 + \gamma Y_0, \quad X_0 = \gamma M_0 - \beta N_0,$$

avec, dans chaque groupe, deux équations analogues s'obtenant par permutations.

Substituons maintenant dans les équations de définition du vecteur électrique en fonction du potentiel scalaire et du potentiel vecteur, qui sont de la forme

$$(1) \quad X = -\frac{1}{c} \frac{\partial G_1}{\partial t} - \frac{\partial H}{\partial x}.$$

Nous trouvons

$$\frac{1}{2} X_0 \Phi = G_{01} - \alpha H_0.$$

Le premier membre étant infiniment petit, on doit avoir

$$H_0 = \frac{G_{01}}{\alpha},$$

et de même

$$H_0 = \frac{G_{02}}{\beta} = \frac{G_{03}}{\gamma}.$$

L'équation complémentaire

$$\frac{\partial G_1}{\partial x} + \frac{\partial G_2}{\partial y} + \frac{\partial G_3}{\partial z} = -\frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t}$$

donnerait aussi le même résultat :

$$H_0 = \alpha G_{01} + \beta G_{02} + \gamma G_{03}.$$

Si l'on tient compte de ce résultat, les équations trouvées plus haut s'écrivent

$$L_0 H_0 = Z_0 G_{02} - Y_0 G_{03}, \quad X_0 H_0 = M_0 G_{03} - N_0 G_{02}$$

avec, dans chaque groupe, deux équations analogues.

En multipliant chacune des quantités qui y entrent par $1/2 \Phi^2$, et en tenant compte d'autre part de ce que la solution générale des équations de Maxwell dans le vide diffère de celle que nous venons de considérer par l'adjonction au vecteur électrique du gradient d'une fonction $\psi(x, y, z)$, on arrive aux deux groupes suivants :

$$(2) \quad \begin{cases} L = \frac{1}{H} (ZG_2 - YG_3), \\ X = \frac{1}{H} (MG_3 - NG_2) + \frac{\partial \psi}{\partial x}. \end{cases}$$

Ces relations seraient vraies aussi, et dans tout l'espace, s'il s'agissait d'ondes sinusoïdales.

A notre connaissance, elles n'ont pas encore été proposées. Celles du second groupe présentent immédiatement une particularité digne de remarque. Elles sont de la même forme que les formules de Lorentz pour l'expression de la force mécanique agissant sur une charge qui aurait la vitesse $(G_1/H, G_2/H, G_3/H)$, ou une vitesse proportionnelle à ce vecteur.

On peut se demander s'il n'y a pas là autre chose qu'une coïncidence pure et simple sans interprétation physique possible.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Propriétés conductrices du caoutchouc fortement chargé en noir de fumée.* Note ⁽¹⁾ de M. J. GRANIER, présentée par M. Paul Janet.

A l'état pur, le caoutchouc vulcanisé est un bon isolant, tant en courant continu qu'en courant alternatif. Mais les caoutchoucs du commerce voient leurs propriétés électriques profondément modifiées par les charges minérales ou organiques qu'on leur incorpore. C'est ainsi qu'une proportion de 0,5 pour 100 de noir de fumée augmente déjà d'une manière sensible les pertes en courant alternatif; une proportion plus élevée de ce produit peut rendre le caoutchouc franchement conducteur.

La fabrication d'un caoutchouc très fortement chargé présente de

(¹) Séance du 27 mars 1933.

sérieuses difficultés techniques surtout lorsqu'il s'agit de noir de fumée, et nous n'avons pas pu dépasser la proportion de 50 pour 100. L'échantillon dont nous allons étudier les propriétés répond à la formule suivante :

Gomme de Madagascar.....	1000
Noir de pétrole.....	1000
Mercaptobenzothiazol.....	15
Oxyde de zinc.....	42
Soufre.....	25

(vulcanisation entre plateaux à 155° pendant 45 minutes).

Les qualités mécaniques de ce caoutchouc sont très médiocres, mais, par contre, ses propriétés électriques sont fort intéressantes. En courant alternatif, il présente un pouvoir inducteur très élevé (31 à la fréquence 600, 22 à la fréquence 15000). En courant continu, il est franchement conducteur, et cette conductibilité paraît être de nature purement électronique : elle ne varie pas, en effet, sensiblement en fonction du temps, et les armatures ne présentent aucune trace de corrosion.

La résistance électrique de ce caoutchouc dépend très nettement de son état d'extension ou de compression. Prenons-en, par exemple, un ruban et maintenons-le entre deux pinces qui serviront à la fois à amener le courant et à exercer un effort de traction. Au moyen d'un poids de 10^{kg}, soumettons cet échantillon à des alternatives d'extension et de repos, à des intervalles de 5 minutes; pour un ruban de 1^{mm}, 6 d'épaisseur, de 30^{mm} de largeur et de 50^{mm} de longueur utile, sous une différence de potentiel de 120 volts, nous obtenons, au bout de quelques manœuvres, des courants de 11 microampères pour l'échantillon tendu et de 0,6 microampère pour l'échantillon au repos.

Opérons de même à la compression, en maintenant l'échantillon serré entre deux plateaux métalliques parallèles; pour un poids de 20^{kg} et une tension de 120 volts, un échantillon de 1^{cm}² de surface et de 0^{cm}, 16 d'épaisseur laisse passer 1,66 milliampère quand il est comprimé, et 0,185 milliampère quand on supprime la pression.

Ainsi le caoutchouc fortement chargé en noir de pétrole et déjà quelque peu usagé (pour éviter les anomalies qu'il présente au sortir de la fabrication) possède une résistance variable dont la valeur est fonction de son état mécanique : la conductibilité, faible au repos, est considérablement augmentée par l'extension ou par la compression. A vrai dire, cette correspondance entre l'état mécanique et la résistance électrique n'est pas rigoureuse et les phénomènes d'hystérésis sont fort sensibles; il n'en reste pas moins

que cette conductibilité est susceptible d'applications intéressantes. J'ai pu, en particulier, obtenir les résultats suivants :

Résistance réglable. — Un récepteur de T. S. F. (amplification à résistances) équipé au caoutchouc a fonctionné normalement pendant plusieurs semaines.

Piézographe, microphone. — En utilisant un amplificateur à deux étages (lampe à écran ; liaison par pile ; lampe de puissance) j'ai relevé à l'oscillographe les vibrations d'un moteur d'automobile ; j'ai également inscrit, en vue d'étudier sa marche, les battements d'une pendule.

Pick-up. — Avec l'amplificateur précédent, j'ai pu obtenir des reproductions phonographiques normales sans déformation sensible.

Entretien de diapason. — Enfin, en utilisant une seule lampe amplificatrice, j'ai pu entretenir pendant plusieurs jours, sans difficulté, un diapason de fréquence 100.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'absorption infrarouges de dérivés halogénés du méthane, étudiés avec un spectromètre enregistreur.* Note de M. J. LECOMTE, présentée par M. A. Cotton.

Dans notre spectrographe enregistreur pour l'infrarouge, le papier photographique reste immobile : la seule rotation d'un miroir permet d'obtenir automatiquement la courbe représentant la répartition de l'énergie dans le spectre.

Nous nous sommes inspiré d'un principe indiqué par Angström [*Nova Acta Upsal.* (2), 1895, p. 1-4], mais qui, à notre connaissance, n'avait pas été appliqué jusqu'à présent. Dans notre spectrographe, toutes les parties sont fixes, sauf le prisme. Celui-ci entraîne dans sa rotation un miroir M sensiblement vertical. Le miroir M reçoit l'image du spot du galvanomètre relié au récepteur (pile thermo-électrique) et la renvoie sur un papier photographique sensible, maintenu dans une position verticale et fixe. Les abscisses de l'enregistrement correspondent ainsi aux longueurs d'onde. Pour que les ordonnées représentent les intensités des radiations dans le spectre, on transforme les mouvements horizontaux du spot, dus à la rotation du miroir du galvanomètre, en mouvements verticaux, en interposant, entre le miroir du galvanomètre et le miroir M, un système de deux miroirs plans fixes, placés l'un par rapport à l'autre sur un axe vertical, inclinés tous deux d'environ 45° sur l'horizontale, et disposés de telle manière que leurs traces sur un plan horizontal soient perpendiculaires entre elles. Le réglage de l'ensemble de notre dispositif est satisfaisant lorsque la courbe tracée correspond à un système d'axes de coordonnées rectangulaires.

En munissant successivement le spectrographe enregistreur d'un prisme de sel gemme et d'un prisme de sylvine (synthétique), nous avons obtenu, entre les fréquences de 500 et 1450 cm^{-1} environ (en longueurs d'onde de 20 μ à 6 μ ,9) les spectres d'absorption de dérivés halogénés du méthane (à l'état liquide) qui, pour la plupart, n'avaient pas encore été mesurés.

1° Les positions des maxima infrarouges correspondant, en général, à une absorption d'au moins 90 pour 100 pour une couche de substance de 0 $^{\text{mm}}$,01 sont en accord satisfaisant avec celles que l'on calcule d'après des raies très bien marquées dans le spectre de diffusion. (Colonnes A et B du tableau; pour l'effet Raman, les nombres sont ceux de la monographie de Kohlrausch.) En accord avec les autres auteurs, nous considérons ces fréquences comme représentant des vibrations fondamentales des molécules.

	<i>Maxima d'absorption observés.</i>			<i>Raies Raman.</i>		
	B.	A.	δ .	B.	A.	
CH_3Cl		731 (1)	1020 (1) cm^{-1}	712		cm^{-1}
CH_3Cl^2	714	737	1246	700	736	
CHCl_3	667	760	1204	667	761	
CCl_4	★	785	"	459	791	
CH_3Br		(598, 624) (2)	957		594	
CH_3Br^2	575	644	1176	576	637	
CHBr_3	538	662	1128	539	655	
CBr_4 (en sol. dans CS_2)...	★	665	"	265	667	
CHI_3		(519, 544) (2)	882		522	
CH_3I^2	★	573	1095	487	573	
CHI_3 (en sol. dans CS_2)...	★	576	1053	"	"	

★ signifie que la bande, si elle existe, est à chercher en dehors de notre domaine spectral; (1), suivant Benet et Meyer, à l'état de vapeur; (2), suivant Sleator, à l'état de vapeur.

Les autres zones d'absorption moins forte (colonne δ , ainsi que de nombreuses bandes qui ne sont pas indiquées dans le tableau précédent), dans l'ensemble, ne se retrouvent pas, ni en position, ni avec une intensité comparable dans le spectre de diffusion.

2° On observe, dans chacune des trois colonnes du tableau, en passant des dérivés chlorés aux dérivés bromés et iodés correspondants, un déplacement des maxima d'absorption vers de plus basses fréquences. Pour des corps renfermant un nombre différent d'atomes d'un même halogène, la

bande A se déplace vers de plus basses fréquences lorsque le nombre des atomes croît, mais l'inverse a lieu pour la bande B.

3° Comme l'avaient fait Marvin, Schæfer ou Trumpy avec CCl^1 , nous avons essayé, pour les autres corps, d'expliquer l'apparition des zones secondaires d'absorption au moyen de fréquences de combinaison. Nos résultats apparaissent comme satisfaisants pour CBr^4 et les dérivés trihalogénés. Comme application, nous avons tenté de trouver l'ordre de grandeur des trois fréquences propres de l'iodoforme, B, C, D, situées au-dessous de 500 cm^{-1} (le spectre de diffusion ne semble pas avoir été encore obtenu), en nous aidant de la similitude entre les spectres d'absorption infrarouges de CHCl^3 , CHBr^3 et CHI^3 et de la remarque que des bandes correspondant à des combinaisons analogues de fréquences s'éloignaient du visible quand on remplaçait Cl par Br et par I. Trois bandes d'absorption de CHI^3 , pour lesquelles nos déterminations concordent avec celles de Coblentz, paraissent ainsi pouvoir s'expliquer par les combinaisons suivantes : $A + C = 825$; $A + D = 714$; $2B + C = 1163$, ce qui, avec la valeur $A = 576\text{ cm}^{-1}$ que nous avons mesurée, donne : $B = 457\text{ cm}^{-1}$ $C = 249\text{ cm}^{-1}$ $D = 138\text{ cm}^{-1}$. Comme vérification, la combinaison $A + C + D$ donne 963 cm^{-1} alors que l'on observe une bande vers 950 cm^{-1} .

L'emploi des fréquences de combinaison conduit aussi à des résultats satisfaisants pour les dérivés dihalogénés, mais il ne semble pas permettre d'expliquer le spectre d'absorption de l'iodure de méthyle que nous avons obtenu, à moins d'admettre qu'il existe d'autres fréquences fondamentales en plus de celles qui ont été mesurées.

PHOTOGRAPHIE. — *Sur la mesure précise des densités photographiques.* Note de MM. P. FLEURY et G.-A. BOUTRY, présentée par M. Ch. Fabry.

L'étude photométrique des clichés photographiques se présente sous deux aspects différents, suivant qu'on cherche à repérer exactement la position des maxima d'opacité sur des images linéaires ou ponctuelles, ou bien à mesurer avec précision la « densité optique » (cologarithme vulgaire du facteur de transmission) de plages relativement larges, de l'ordre du millimètre carré, par exemple. La plupart des *microphotomètres*, destinés au dépouillement des spectrogrammes ou des clichés d'étoiles, ne conviennent qu'imparfaitement à l'étude des clichés obtenus en photométrie et en sensitométrie photographiques. Nous avons étudié les conditions de réalisation

d'un *densitomètre* sensible, fidèle, d'emploi relativement simple, et permettant de déterminer éventuellement l'influence de la nature de la lumière et de l'ouverture angulaire des faisceaux utilisés.

Avec les meilleurs photomètres *visuels* adaptés à la mesure des densités, tel celui de MM. Fabry et Buisson ⁽¹⁾, l'incertitude relative sur le facteur de transmission ne semble guère, pour des raisons d'ordre physiologique, pouvoir être abaissée au-dessous de $1/200^e$; les mesures exigent un observateur entraîné, elles sont fatigantes, et cessent d'être précises ou même possibles quand elles portent sur des densités élevées (supérieures à $1/4$ par exemple) ou sur une lumière à laquelle l'œil est peu sensible.

Certains de ces inconvénients sont éliminés par l'emploi d'un récepteur *thermo-électrique* ⁽²⁾. Mais les courants à mesurer sont très petits, la faiblesse de la résistance des couples et leur inertie (petite, mais non négligeable) rendent l'amplification particulièrement difficile.

Les possibilités d'emploi de *cellules photo-électriques* en photométrie ont été étudiées par nous à diverses reprises (G.-A. BOUTRY, *Journal de Physique*, 1932, p. 250; P. FLEURY, *Revue d'Optique*, 11, 1932, p. 385). Les cellules les plus sensibles (à cathode spécialement traitée et à atmosphère gazeuse) présentent des phénomènes de traînage et d'hystérésis tels qu'on ne peut obtenir de résultats fidèles que par une méthode de déviation constante (en substituant l'un à l'autre deux flux lumineux dont on réalise l'égalité). Sous cette réserve, l'emploi d'une cellule est d'une grande commodité, le courant fourni pouvant être aisément amplifié par un dispositif auquel on demandera seulement d'être sensible et stable.

Il est commode d'utiliser comme terme de comparaison un coin double en verre gris formant lame à faces parallèles d'épaisseur variable, dont la densité D réglable est connue en valeur absolue par un étalonnage préalable. La méthode la plus simple en principe consisterait à interposer sur le passage du flux lumineux reçu par la cellule, tantôt le cliché étudié, tantôt le coin convenablement réglé. Il nous a paru préférable de superposer le cliché (de densité X) et le coin (de densité réglable D), en réalisant la condition $X + D = \text{const.}$ A cet effet, un même flux lumineux peut à volonté traverser soit la lame et le coin, soit un autre système transparent invariable; puis il est reçu par la cellule, qui doit dans l'un ou l'autre cas débiter le même courant. Les conditions d'amplification et de mesure du

⁽¹⁾ FABRY et BUISSON, *Comptes rendus*, 154, 1913, p. 359.

⁽²⁾ MOLL, *Proceedings Physical Society*, 33, 1921, p. 395.

courant amplifié (au besoin par une méthode d'opposition) sont ainsi toujours les mêmes.

Pour substituer l'un à l'autre les deux trajets suivis par la lumière, l'emploi d'un nicol tournant suivi d'un prisme biréfringent s'est montré avantageux, à cause notamment de la faible ouverture des faisceaux utilisables; celui d'un disque tournant à secteurs alternativement réfléchissants et transparents (A. C. HARDY, *Journal Opt. Soc. Amer.*, 1929, p. 182) provoqua dans le courant photo-électrique l'apparition de parasites troublant les mesures. Nous avons obtenu d'une manière plus simple de bons résultats en déviant à volonté de 90° le faisceau lumineux à l'aide d'un prisme à réflexion totale escamotable, son renvoi dans la cellule étant assuré par une lame à 45° semi-réfléchissante et semi-transparente.

Un densitomètre réalisé par l'un de nous, avec l'aide matérielle des Services de Recherches de l'Aéronautique et en s'appuyant sur les considérations qui précèdent, s'est montré capable de mesurer commodément des densités optiques atteignant 5 avec une incertitude relative de l'ordre de un millième

CHIMIE PHYSIQUE. — Détermination cryoscopique de l'hydratation des ions en solution. Note de MM. F. BOURION, E. ROUYER et M^{lle} O. HUN, présentée par M. G. Urbain.

La connaissance de l'hydratation des ions est fondamentale pour la théorie des solutions, car on admet actuellement que lors de la dissolution des sels dans l'eau, les liens qui unissent les ions du réseau cristallin se relâchent, par suite de l'attraction électrostatique des dipôles formés par les molécules d'eau; c'est par un phénomène d'adsorption que se manifeste l'hydratation des ions.

Malgré le grand intérêt que présente la résolution de ce problème on n'est pas parvenu à en donner une solution complètement satisfaisante. La méthode ordinairement utilisée consiste à suivre le transport des ions durant l'électrolyse ('). Dans un ordre d'idées voisin on a tiré le degré

(') WASHBURN *Z. Phys. Chem.*, 66, 1908, p. 513, et *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1915, p. 694; REMY, *Z. Phys. Chem.*, 89, 1915, p. 529; BABOROVSKY, *Rec. Tr. Chim. P.-Bas*, 42, 1923, p. 229 et 533; BABOROVSKY, VELISEK et WAGNER, *J. Chim.-Phys.*, 25, 1928, p. 452-481.

d'hydratation des ions de la mesure de leur activité ⁽¹⁾ et les résultats ainsi obtenus sont différents de ceux fournis par la méthode précédente. On a également déduit l'hydratation des ions de la mesure de l'abaissement de la solubilité de N^2O et C^2H^2 quand on passe de l'eau aux solutions salines ⁽²⁾.

Nous avons montré antérieurement ⁽³⁾ que l'on pouvait déterminer l'hydratation des ions par des mesures cryoscopiques ou ébullioscopiques comparées lorsqu'on dissout une substance non électrolysable dans l'eau et dans les solutions salines. Si k' est le coefficient cryoscopique observé avec une substance non conductrice dans une solution saline et k dans l'eau, on voit aisément que le pour cent x d'eau fixé sur le sel est

$$(1) \quad x = \frac{100(k' - k)}{k'}.$$

Comme non électrolytes nous avons utilisé ⁽⁴⁾ l'éther, l'acétone et le paraldéhyde $(C^2H^1O)^3$: avec les deux premières substances et fréquemment avec la troisième, bien qu'elle soit associée, on a observé pour les solutions salines étudiées une constante cryoscopique bien définie, mais variant de l'une à l'autre et conduisant toujours à des degrés d'hydratation plus élevés que ceux que fournissent les déterminations les plus récentes.

Dans le même but nous avons opéré par ailleurs avec la résorcine ⁽⁵⁾, mais avec cette substance on se heurte à une difficulté, tenant à ce qu'elle est partiellement associée et donne lieu notamment dans un domaine étendu de concentration à des équilibres entre molécules simples et triples, de sorte qu'il y a deux paramètres à déterminer la constante cryoscopique k' et la constante d'équilibre $k_3 = C^3/c'$.

Nous avons dû renoncer à la méthode des premiers passages par zéro bien qu'elle nous ait conduits à des résultats corrects pour le calcul de la constante ébullioscopique de l'eau, car elle a donné des valeurs trop élevées

(1) BJERRUM, *Z. anorg. Chem.*, 109, 1920, p. 275; SCHREINER, *Z. anorg. Chem.*, 121, 1922, p. 321, et 135, 1924, p. 333.

(2) MANCHOT, JAHRESTORFER et ZEPER, *Z. anorg. Chem.*, 141, 1924, p. 38-81.

(3) F. BOURION et E. ROUYER, *J. de Chim. phys.*, 24, 1927, p. 437-469, et 25, 1928, p. 233-248; F. BOURION et TUTTLE, *J. de Chim. phys.*, 26, 1929, p. 291-311.

(4) F. BOURION et E. ROUYER, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 585; 191, 1930, p. 1082; 192, 1931, p. 557; F. BOURION et M^{lle} O. HUN, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2050, et 196, 1933, p. 480.

(5) F. BOURION et TUTTLE, *J. de Chim. phys.*, 25, 1928, p. 485-486; E. ROUYER, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1034; F. BOURION et E. ROUYER, *J. de Chim. phys.*, 24, 1927, p. 437-468.

pour k' et fait naître des anomalies avec certaines solutions salines, notamment celles de chlorure de lithium.

Nous avons alors admis que les équilibres offerts par la résorcine dans les solutions salines étaient les mêmes que dans l'eau, généralisant ainsi des hypothèses faites antérieurement (*loc. cit.*) sur l'indépendance du comportement de ce polyphénol au regard du sel présent dans la solution; autrement dit, le paramètre k' doit être calculé de manière que la constante k_3 possède la même valeur que dans l'eau.

L'équation (1) montre que pour avoir x il faut connaître k relatif à l'eau. Or l'expérience nous a fait voir qu'en solution suffisamment étendue la résorcine est entièrement dépolymérisée, car dans l'hypothèse d'une molécule simple nous avons observé aux concentrations 0,125 et 0,0625 respectivement les constantes cryoscopiques 18,33 et 18,55, soit en moyenne 18,4.

Nous avons alors déterminé la constante k_3 de la résorcine dans l'eau et en prenant $k = 18,4$ nous avons obtenu à la suite de nombreuses déterminations $k_3 = 3,500$ en moyenne pour des concentrations variant de 1,000 à 3,000 valeur identique à celle que l'un de nous avait publiée avec M. Tuttle bien que les abaisséments correspondant à chaque concentration fussent un peu différents.

Il conviendra donc d'après cela, de choisir k' de manière que k_3 soit égal à 3,500.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la mesure du degré de poli en vue de la détermination de la tenue à la corrosion des aciers inoxydables.* Note ⁽¹⁾ de M. JEAN CURNOT et M^{lle} LOUISE HALM, présentée par M. Léon Guillet.

L'un de nous a précisé ⁽²⁾ toute l'importance du degré de poli sur la tenue à la corrosion des aciers inoxydables à 18 pour 100 de chrome et 8 pour 100 de nickel; nous nous étions borné, dans ces expériences, à identifier ce degré de poli par la grosseur de l'abrasif employé, ou la nature du décapage ou du sablage dans la préparation des surfaces. Il était indispensable de chercher à chiffrer ce coefficient; nous y avons réussi par la méthode que nous décrivons ici et dont nous indiquerons quelques résultats.

⁽¹⁾ Séance du 27 mars 1933.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1335.

Appareillage. — L'appareil employé est un comparateur à cellule photo-électrique Rhône-Poulenc composé d'une cellule, d'un étage d'amplification par lampe triode, d'une source lumineuse et d'un milliampèremètre à deux sensibilités, avec, outre les diverses sources de courant, un compensateur destiné à annuler le courant photo-électrique résiduel qui se produit quand la cellule est dans l'obscurité; le rayon lumineux issu de la source présente un angle d'incidence de 45° sur la surface métallique, le rayon réfléchi tombant normalement sur la cellule. Un dispositif d'ensemble facilement maniable permet l'exécution rapide des mesures sur des tôles de grandes dimensions.

Étalonnage de l'appareil. — On place la source lumineuse à des distances données et l'on envoie normalement sur la cellule un faisceau de rayons. On trace ainsi des courbes $I = f(10^4/D^2)$, chacune d'elles correspondant à une tension différente appliquée aux bornes de la cellule.

I est le courant photo-électrique amplifié évalué arbitrairement en graduations du milliampèremètre.

$10^4/D^2$ représente le flux lumineux reçu par la cellule, également évalué en unités arbitraires (D étant mesuré en centimètres, le facteur 10^4 évite les chiffres décimaux).

Ces courbes présentent une partie droite utilisée pour les mesures et dont l'équation peut s'écrire

$$I = A \frac{10^4}{D^2}, \quad \text{avec} \quad A = KV \quad (V = \text{tension de la cellule}).$$

Procédé de mesure. — La distance source-échantillon-cellule parcourue dans l'appareil par les rayons lumineux est de 10 cm . Si l'on place la source à 10 cm de la cellule en ligne droite, le flux lumineux directement transmis est équivalent à celui qui serait renvoyé par une surface *parfaitement* réfléchissante. On peut donc prendre ce flux comme étalon de comparaison

$$F_m = \frac{10^4}{10^2} = 100;$$

le courant correspondant est le courant maximum qu'on peut obtenir dans les mesures.

Un échantillon poli placé sur l'appareil donne un courant inférieur. Connaissant la tension de fonctionnement, il est possible de déterminer sur la courbe d'étalonnage le flux correspondant F . On peut ainsi caractériser le degré de poli d'un échantillon, non par une simple lecture de courant sur le milliampèremètre (lecture qui varie suivant les conditions d'essai et la tension), mais par le rapport pour 100 :

$$R \% = \frac{(\text{Quantité de lumière transmise par l'échantillon}) \times 100}{(\text{Quantité de lumière directement transmise})} = \frac{F}{F_m} \times 100;$$

comme $F_m = 100$, on voit que $R \% = F$ et qu'une lecture directe sur la courbe

d'étalonnage donne immédiatement la valeur de R . R est en somme un « pouvoir réflecteur » fonction du polissage.

Résultats obtenus. — Les expériences ont été effectuées sur un acier inoxydable à structure austénitique; nous avons essayé cinq émeris et cinq potées d'émeri de grosseurs différentes, deux alumines (1^{re} et 24^{e}), un sablage (sable tamis 80 sous 4^{e}) et un décapage à l'eau régale. La première colonne du tableau range les abrasifs par grains décroissants.

Les mesures ont été faites suivant les directions de polissage, les directions perpendiculaires et les directions à 45° de ces dernières, chaque mesure a été exécutée en double. Les surfaces avaient été soigneusement dégraissées au préalable.

Le tableau ci-après rassemble les résultats obtenus; leur progression en fonction de la grosseur d'abrasif est très satisfaisante. La dernière colonne donne le rapport des pouvoirs réflecteurs suivant la direction du polissage et la direction perpendiculaire. Ce rapport est d'autant plus grand que le polissage est plus grossier.

Résultats des mesures faites au comparateur photo-électrique.

Polissages.	Tension cellule.	0°-180°-360°.		45°-225°.		90°-270°.		135°-315°.		Moyenne R %.	Rapport des R % dans le sens du polissage et le sens \perp .
		I.	R %.	I.	R %.	I.	R %.	I.	R %.		
Sablage.....	54 ^v	11	4,5	11	4,5	11	4,5	11	4,5	4,5	1
Décapage....	54	23	10	23	10	23	10	23	10	10	1
Papier 4.....	54	62	27	46	21	42	19	50	22,5	22	1,38
" 2.....	54	67	28,5	52	23	47	21	54	24	24	1,35
" 1G....	54	75	31,5	60	26	55	24	65	28	26	1,31
" 1.....	54	78	32,5	64	27,5	58	25	68	29	28,5	1,30
" 1F....	54	90	37	79	33	76	32	82	34	34	1,16
" 0.....	45	91	44	86	42	84	41	89	43	42,5	1,07
" 00....	36	79	46,5	74	44	74	44	76	45	45	1,05
" 000....	36	88	51	85	49,5	82	48	84	49	49	1,06
" 04....	36	96	55	93	53,5	92	53	94	54	54	1,04
" 05....	36	98	56	96	54,5	94	54	98	55,5	55	1,04
AlO ₂ 1H....	18	86	67	86	67	86	67	86	67	67	1
AlO ₂ 24H...	18	92	71	92	71	92	71	92	71	71	1

Conclusions. — L'appareillage et la méthode employés satisfont donc au but envisagé; l'emploi de la courbe d'étalonnage permet la lecture directe du pouvoir réflecteur et cette mesure est ainsi indépendante, aux erreurs d'expérience près, de l'appareil utilisé.

COLLOÏDES. — *Influence des rayonnements radioactifs sur la floculation des colloïdes.* Note de M. **AUGUSTIN BOUTARIC** et M^{lle} **MADELEINE ROY**, présentée par M. C. Matignon.

I. Un certain nombre d'auteurs depuis Victor Henri et André Mayer (¹) ont examiné l'action des rayonnements radioactifs sur la floculation des solutions colloïdales. Mais il nous a paru intéressant d'étudier avec précision l'influence de ces rayonnements sur la durée d'évolution de solutions colloïdales additionnées de quantités convenables d'électrolyte, en suivant cette évolution par des mesures de coefficient d'absorption lumineuse au moyen d'un spectrophotomètre.

Comme source de rayonnement nous avons utilisé : 1° une petite ampoule de radon en verre à parois très minces, protégée par un tube de verre plus résistant d'environ 0^{mm},5 d'épaisseur, qui contenait primitivement 20 millicuries de radon; 2° une solution de radon dans l'eau dont la radioactivité initiale était de 10 millicuries par litre d'eau.

Les expériences ont porté : 1° sur un sol d'hydrate ferrique à granules positifs; 2° sur le même sol d'hydrate ferrique dont les granules avaient été rendus négatifs par addition d'une quantité convenable de PO^4Na^3 ; 3° sur un sol de sulfure d'arsenic (granules négatifs); 4° sur une suspension de résine mastic à granules négatifs; 5° sur la même suspension de résine mastic dont les granules avaient été rendus positifs par addition d'une quantité convenable de chlorure d'aluminium.

II. Dans tous les cas les sols à granules positifs ont floculé plus rapidement sous l'influence d'un rayonnement radioactif, tandis que les sols à granules négatifs ont donné des durées de floculation rigoureusement égales en présence ou en l'absence d'un rayonnement. Nos expériences établissent d'une façon définitive que la sensibilité de la floculation à l'action des rayonnements radioactifs ne dépend pas de la constitution chimique des granules mais seulement de leur signe électrique : ainsi tandis que le sol d'hydrate ferrique à granules positifs présente une sensibilité très nette à l'action des rayonnements radioactifs, le même sol, après que les granules ont été rendus négatifs par addition de phosphate de soude, ne montre plus aucune trace de sensibilité; par contre, tandis

(¹) VICTOR HENRI et ANDRÉ MAYER, *C. R. Soc. Biol.*, 2, 1904, p. 33.

que les suspensions ordinaires de résine mastic à granules négatifs sont absolument insensibles à l'action du rayonnement radioactif, la même suspension, après que ses granules ont été rendus positifs par addition de chlorure d'aluminium, présente une sensibilité appréciable.

A titre d'exemple, voici quelques indications sur les expériences faites avec le sol d'hydrate ferrique à granules positifs ($0^s,6$ de Fe^2O^3 par litre) préparé par hydrolyse à chaud du chlorure ferrique.

A 10^{cm^3} du sol, on ajoutait 10^{cm^3} d'eau et 10^{cm^3} d'une solution d'azotate de potassium de concentration c ; le mélange était introduit dans deux cuves identiques à faces parallèles, dans l'une d'elles on disposait le tube de radon (15 millicuries), et l'autre servait de témoin. On suivait au spectrophotomètre l'opacité en fonction du temps, et l'on déterminait les durées t_1 (témoin), t_2 (radon) au bout desquelles l'opacité atteignait sa valeur limite; ces durées t_1 et t_2 représentaient les durées de floculation dans les conditions considérées.

c .	t_1 .	t_2 .
1 N.....	90 min.	40 min.
1,04.....	60 »	19 »
1,08.....	25 »	10 »

Les expériences relatives à l'influence de la solution aqueuse de radon étaient conduites de la manière suivante : à 10^{cm^3} du sol on ajoutait 10^{cm^3} d'eau radioactive (4 millicuries par litre) et 10^{cm^3} d'une solution électrolytique obtenue en diluant une solution deux fois normale d'azotate de potassium jusqu'à 10^{cm^3} avec de l'eau radioactive. Pour un volume de la solution deux fois normale d'azotate de potassium égal à $5^{\text{cm}^3},2$, les durées de floculation observées sur un mélange témoin préparé avec de l'eau ordinaire et sur le même mélange préparé avec de l'eau radioactive ont été :

Mélange préparé avec de l'eau ordinaire.....	60 min.
Mélange préparé avec de l'eau radioactive.....	14 »

III. Ces expériences semblent devoir s'interpréter par une action sensibilisatrice des rayons β du radon ayant traversé le tube de verre ou émis directement dans le mélange floculant par l'eau radioactive, ces rayons β favoriseraient la neutralisation des granules positifs en présence d'électrolyte. Il ne semble pas que les rayons β secondaires produits dans le mélange floculant par les rayons γ interviennent d'une manière appréciable dans le phénomène : en effet, un tube de platine destiné aux usages médicaux

contenant 10^{10} de radium ne produit aucune influence sur la vitesse de floculation de l'hydrate ferrique positif, alors que dans les mêmes conditions on observe une accélération très notable de la floculation avec 10 millicuries de radon enfermés dans une ampoule de verre qui laisse passer une notable proportion de rayons β .

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du niobium par l'orthoxyquinoléine.*
Note de M. **PIERRE SÜE**, présentée par M. C. Matignon.

L'orthoxyquinoléine est utilisée pour doser de nombreux éléments ⁽¹⁾; à notre connaissance elle n'a jamais été appliquée au dosage du niobium.

Nous avons reconnu que ce métal est précipité quantitativement par l'orthoxyquinoléine en milieu oxalique sous forme d'un produit jaune citron, microcristallin, insoluble, se laissant facilement filtrer et laver.

Nous avons pensé pouvoir utiliser ce composé pour la détermination analytique du niobium. Pour le vérifier nous avons préparé des solutions de titre connu, de niobate de potassium et d'hydrate niobique dans l'acide oxalique.

Les premières solutions étaient obtenues en fondant le pentoxyde de niobium avec du carbonate de potasse, leur teneur en métal était déterminée par précipitation de l'hydrate en milieu sulfurique. Dans un travail antérieur nous avons vérifié que cette méthode pouvait donner une précision de 0,20 pour 100. Les solutions oxaliques furent faites en dissolvant dans cet acide l'hydrate niobique provenant de l'hydrolyse du chlorure que nous avons préparé pur; l'hydrate était au préalable lavé à l'eau chaude jusqu'à disparition des ions chlore. La quantité de niobium contenue était simplement déterminée par évaporation et calcination.

Dans ces solutions nous avons précipité le niobium à l'aide de l'orthoxyquinoléine et pesé le produit obtenu, de plus cette combinaison calcinée laissait comme résidu l'acide niobique correspondant; on pouvait aussi y doser volumétriquement la quantité de base intervenant dans sa composition.

Des nombreux essais effectués, nous avons déduit les meilleures conditions opératoires d'obtention de la combinaison microcristalline. La prise d'essai

⁽¹⁾ BERG, *Pharmaz. Zeit.*, 71, 1927, p. 1542, et 74, 1924, p. 1364; J. CALVET, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 148.

correspondant à un poids d'environ 40^{mg} d'acide niobique est étendue à $120\text{--}150^{\text{cm}^3}$, puis additionnée de $0^{\text{g}}, 2$ à $0^{\text{g}}, 5$ d'acide oxalique (seulement pour les solutions de niobate) et de 5^{cm^3} d'une solution d'acétate d'ammonium à 10 pour 100; la solution est neutralisée par l'ammoniaque en présence de phthaléine, du phénol, puis portée à 70° pendant quelques instants et mêlée alors avec un excès de la solution hydroalcoolique d'orthoxyquinoléine [3^{e} orthooxyquinoléine, 70^{cm^3} alcool, 30^{cm^3} d'eau); on porte à l'ébullition pendant une demi-heure, temps nécessaire pour obtenir une précipitation complète et rendre le produit microcristallin. Après un repos d'un quart d'heure, on essore sur un creuset filtrant en verre d'Iéna et on lave avec 125^{cm^3} d'eau tiède. La dessiccation se fait à l'étuve à 115° pendant 2 heures.

Pour le dosage volumétrique de la base organique on opère en suivant la méthode de Berg. Elle consiste à dissoudre le composé dans l'acide chlorhydrique, à le bromer par un excès d'une liqueur de bromate de potassium et à déterminer le brome en surplus par l'hyposulfite après addition d'iodure de potassium.

Voici quelques-uns de nos résultats :

Nb ² O ⁵ de la solution initiale (en mg.).	Nb ² O ⁵ calculé (en mg.).	Poids de précipité (en mg.).	Orthooxy- quinoléine par volumétrie (en mg.).	Rapport Nb ² O ⁵ sel de niobium	Rapport Base sel de niobium*
—	—	180,9	144,3	—	0,7976
—	—	180,7	143,5	—	0,7941
—	—	144,5	111,7	—	0,7730
—	—	97,2	75,5	—	0,7767
—	—	50,7	39,4	—	0,7771
—	—	30,8	24,0	—	0,7791
49,6	49,5	184,8	—	0,2684	—
49,6	49,3	184,0	—	0,2695	—
49,6	50,2	187,6	—	0,2643	—
45,8	45,3	169,4	—	0,2703	—
45,8	45,6	170,5	—	0,2686	—
21,9	21,8	81,7	—	0,2680	—
38,3	38,5	144,0	—	0,2660	—

Les moyennes des deux rapports sont 0,2678 et 0,783.

En utilisant la valeur du premier rapport nous avons calculé les nombres de la deuxième colonne. La comparaison de ces nombres avec la teneur des solutions initiales permet de justifier cette nouvelle méthode de dosage du niobium; elle présente sur l'ancien procédé, qui fait intervenir un précipité colloïdal, le grand avantage d'être beaucoup plus rapide et plus facilement

réalisable en évitant les longs et délicats lavages de l'hydrate gélatineux. En outre, elle est sensible et permet par conséquent de reconnaître la présence de petites quantités de matière; il est possible de manifester un louche avec $1/100000^{\circ}$ de gramme dans 1 cm^3 .

A l'aide des rapports précédents, on détermine la formule brute du composé contenant une molécule d'oxyde de niobium Nb^2O^5 ; le poids moléculaire correspondant est 995,5 et le nombre de molécules d'ortho-xyquinoléine est égal à 5,4.

Nous devons admettre 5,5, ce qui nous donne comme formule globale



aux molécules d'eau près. La différence entre le poids moléculaire effectif et cette valeur de 1072 est négative et égale à 76,5, elle correspond à 4,2 molécules d'eau, nous pouvons donc conclure que la composition du corps microcristallin correspond à la formule $\text{Nb}^2\text{O}^5 + 5,5(\text{C}^9\text{H}^7\text{ON}) - 4\text{H}^2\text{O}$ avec une certaine indétermination sur le coefficient 4, nombre de molécules d'eau.

CHIMIE MINÉRALE. — *Remarques sur le poids atomique de l'iode.*

Note de M. GUICHARD, présentée par M. G. Urbain.

Le poids atomique de l'iode est celui que le tableau de la Commission internationale donne avec le plus de précision. La valeur 126,932 que l'on y trouve fait penser que la troisième décimale présente un certain intérêt, cependant il semble bien que des réserves puissent être faites même à l'égard de la deuxième décimale.

Les dernières déterminations du poids atomique de l'iode ont fourni :

126,915 (détermination directe), $\text{O} = 16$ (1914), Guichard ⁽¹⁾;

126,905 (détermination directe), $\text{O} = 16$ (1931), Baxter et Butler ⁽²⁾;

126,917 (détermination indirecte), $\text{O} = 16$; $\text{Ag} = 107,88$; $\text{Cl} = 35,457$ (1931), Hönigschmidt ⁽³⁾.

J'avais, le premier, pensé que la détermination directe, par rapport à l'oxygène, du poids atomique de l'iode, était réalisable à partir de l'anhy-

⁽¹⁾ *Ann. de Chim.*, 6, 1916, p. 279.

⁽²⁾ *J. am. chem. Soc.*, 53, 1931, p. 968.

⁽³⁾ *Z. ph. Chim., Jub. Bodenstein*, 1931, p. 283.

dride iodique et j'ai donné de ce corps une analyse complète où les composants ainsi que le composé étaient indépendamment déterminés.

Cette analyse a été reprise par Baxter et Butler. Ces auteurs n'ont pas fait l'analyse complète, car ils n'ont pas pesé l'oxygène contenu dans l'anhydride iodique; par contre, ils ont obtenu dans leur série une concordance plus grande que celle que j'avais moi-même réalisée.

Trouvant un nombre plus bas que le mien, et par suite encore plus éloigné du nombre officiel, ils concluent de façon un peu inattendue que l'anhydride iodique ne peut servir pour la détermination du poids atomique de l'iode. Je voudrais ici examiner cette opinion.

Il me semble que les travaux de Baxter et de ses collaborateurs et les miens ont donné les conditions de préparation de l'anhydride iodique à l'état de pureté maxima. A la vérité, la dessiccation absolue de ce corps m'avait paru délicate et Baxter et Tilley avaient été amenés à faire une légère correction pour ce motif. En ce qui concerne mes mesures, toutes mes opérations étant faites dans le vide, les dernières traces d'eau ont été plus complètement éliminées.

D'ailleurs, l'impureté de l'anhydride iodique que craignent surtout Baxter et Butler est un oxyde supérieur de l'iode dont la présence expliquerait l'abaissement du poids atomique de l'iode. Ils considèrent l'intervention de cet oxyde supérieur comme probable. Pourtant, aucun fait d'expérience n'appuie cette supposition, car l'acide periodique n'a jamais été obtenu en l'absence de base et il ne peut être déshydraté sans se détruire aussitôt. La préparation que j'ai utilisée, l'oxydation de l'iode par l'acide azotique, à laquelle on devrait toujours s'adresser, en raison du petit nombre de réactifs mis en jeu, ne doit pas produire d'acide periodique. D'autre part, j'ai calciné l'anhydride iodique jusqu'à 330°, pour en détruire une grande partie, ce qui est un moyen efficace pour éliminer les corps instables.

La préparation utilisée par Baxter et Butler emploie de plus nombreux réactifs, mais ces auteurs ont purifié très attentivement leur acide et ils l'ont porté ensuite à 240°.

Dans ces conditions, la présence dans l'anhydride iodique d'un corps suroxydé qui, malgré la diversité des préparations, serait toujours présent en quantité très faible mais constante, et qui aurait des propriétés n'appartenant à aucun corps connu, m'apparaît comme improbable.

Je serais porté à conclure que l'anhydride iodique employé par Baxter et Butler et par moi était très pur et que l'analyse de cette substance peut encore être recommandée; elle a l'avantage de constituer une de ces

méthodes, trop peu employées à mon avis, de mesure directe de poids atomique par rapport à l'oxygène.

Et puisque les mesures de Hönigschmidt qui, elles, sont indirectes, donnent un résultat également inférieur au nombre recommandé, il paraît sage de ne pas utiliser la valeur 126,932, et de se contenter provisoirement de la valeur 126,91, en recommandant la troisième décimale à l'attention des générations futures.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de l'iodure germaneux et action du nitrate d'argent sur les dérivés halogénés du méthane.* Note de M. A. TCHAKIRIAN, présentée par M. G. Urbain.

Le silicométhane (ou silane) et le germanométhane (ou germane) peuvent donner comme le méthane des dérivés halogénés mono, bi, tri, et tétrasubstitués.

L'analogie des caractères tant physiques que chimiques du chloroforme et du germanochloroforme conduit à attribuer à ces deux composés la même constitution chimique.

Dans le germanochloroforme, le germanium est électrodivalent positif, et il doit être considéré comme un complexe de chlorure germaneux et d'acide chlorhydrique.

Si cette manière de voir est légitime dans le cas du germanium, elle doit l'être dans le cas du carbone.

Par analogie nous avons conclu ⁽¹⁾ que le chloroforme est un complexe dans lequel le carbone, atome central, est électrodivalent positif et tricoordonné et auquel convient la formule $\left[\text{C}_{+II} \text{Cl}^3 \right]^- \text{H}$.

Il ressort des considérations de M. G. Urbain ⁽²⁾ que, par action du chlore sur le méthane, le carbone peut adopter les électrovalences, +4; +2; 0; -2 et -4 par simple transfert d'électrons.

En vue d'établir, suivant ces idées, les constitutions coordinatives des divers composés halogénés du méthane, j'ai étudié l'action qu'exerce sur eux soit le chlorure germaneux, soit le nitrate d'argent.

⁽¹⁾ A. TCHAKIRIAN, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 233; *Bull. Soc. ch.*, 51, 1932, p. 846.

⁽²⁾ G. URBAIN, *Bull. Soc. ch.*, 51, 1932, p. 853; *J. Chim. phys.*, 29, 1932, p. 325; *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1993; *J. Chim. phys.*, séance 8 mars 1933; *Bull. Soc. chim.*, séance 10 mars 1933.

Par addition à froid d'une solution acide d'iodure de potassium à une solution acide de chlorure germaneux j'ai observé la formation d'iodure germaneux.

La solution du chlorure germaneux était obtenue en traitant l'hydrate germaneux par l'acide chlorhydrique concentré ⁽¹⁾. L'excès d'eau et le tétrachlorure germanique, dû à l'oxydation de Cl^2Ge , ont été éliminés par distillation entre 100° et 102°.

Le germanochloroforme distille normalement à 75°, mais j'ai constaté qu'en présence d'eau il n'en passe pas trace aux températures inférieures à 102°. La solution finale contenait 0^g,5 GeCl^2 et 0^g,3 ClH par centimètre cube. La densité du liquide obtenue est environ 1,6.

L'action de l'iodure de méthyle sur la solution de chlorure germaneux conduit aussi à l'iodure germaneux. La réaction se fait à froid en une journée.

On doit éviter la présence d'un excès d'eau qui entrave la précipitation de l'iodure germaneux.

L'iodure de méthyle est par contre sans action sur le chlorure germaneux sec.

La réaction de formation de GeI^2 peut être formulée :



La solution de chlorure germaneux traitée par $\text{C}^6\text{H}^5\text{I}$ ou par Cl^3H en solution chloroformique ne donne aucune réaction. Le composé CH^2I^2 réagit légèrement.

J'ai étudié systématiquement l'action du nitrate d'argent à froid, sur les composés tétra, tri, di et mono chlorés, bromés ou iodés, dérivés du méthane.

Un demi-gramme de chaque composé halogéné étant dissous dans 45^{cm}³ d'alcool et additionné de 5^{cm}³ d'une solution alcoolique (80°) de nitrate d'argent à 10 pour 100.

Les composés CCl^4 , CCl^3H et CCl^2H^2 résistent à l'action du nitrate d'argent pendant plusieurs jours. Avec le chlorure de méthyle, on observe après trois heures la précipitation de chlorure d'argent.

Je n'ai rien observé avec CBr^3H et CBr^2H^2 , même après trois jours, tandis que CH^3Br précipite immédiatement son brome à l'état de bromure d'argent.

(1) J. BARDET et A. TCHAKIRIAN, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 637.

Le composé CH^2I^2 laisse précipiter après 3 heures 0,4 pour 100 de son iode et 29 pour 100 après 26 heures.

L'iodure de méthyle CH^3I laisse précipiter immédiatement 62 pour 100 de son iode et 77 pour 100 après 26 heures.

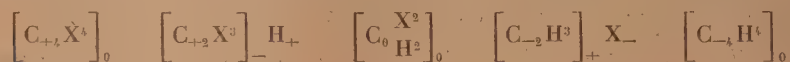
J'ai effectué la distillation de CH^3I et la précipitation par le nitrate d'argent à la lumière électrique voilée, la réaction affectait la même allure qu'à la lumière du jour.

Il est connu qu'il est plus facile de précipiter l'iode d'un terme de la série que le chlore du composé correspondant, ce que l'on exprime en disant que l'accroissement de mobilité range les halogènes dans l'ordre suivant : iode, brome, chlore.

Dans un langage employé en chimie minérale, on dirait que le chlore est plus *dissimulé* que le brome et l'iode.

Mais cette mobilité (ou cette dissimulation) des halogènes dépend aussi de la constitution de la molécule.

Les actions du chlorure germaneux et du nitrate d'argent sur les composés halogénés nous font admettre pour les divers termes de la série CX^4 ; CX^3H ; CX^2H^2 ; CH^3X et CH^4 les formules coordinatives suivantes :



Les halogènes X qui figurent à l'intérieur des crochets ne précipitent pas par le nitrate d'argent.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du gaz iodhydrique sur quelques dérivés iodés des carbures d'hydrogène; méthodes nouvelles de préparation de l'iodure d'éthylidène, de l'iodure de vinyle et du méthyliodoforme.* Note de M. GUY EMSCHWILLER, présentée par M. Georges Urbain.

On sait que les solutions aqueuses d'acide iodhydrique concentrées constituent, à chaud, en tube scellé, de puissants agents de réduction des corps organiques, et Marcellin Berthelot a montré tout le profit qu'il était possible de tirer d'une telle méthode. On n'a par contre guère étudié les actions du gaz iodhydrique en l'absence d'eau, et pourtant c'est là un réactif particulièrement énergétique, susceptible d'agir dans des conditions où la solution est inactive. Ainsi le gaz iodhydrique réduit quantitativement, à froid, l'iodure d'éthylène cristallisé, avec production d'iodure d'éthyle et d'iode, comme

je l'ai déjà signalé⁽¹⁾, tandis que les solutions aqueuses iodhydriques les plus concentrées demeurent sans action à la température ordinaire, même après un contact de plusieurs mois; bien au contraire, l'iodure d'éthylène, ordinairement altérable, paraît stabilisé et sa présence empêche l'oxydation par l'air des solutions d'acide iodhydrique. Je me suis proposé de généraliser ce résultat et de reconnaître les possibilités d'action du gaz iodhydrique sur les dérivés iodés des carbures d'hydrogène, à la température ordinaire.

Le gaz iodhydrique n'agit à froid ni sur les iodures d'alcoyle, ni sur les iodures de méthylène et d'éthylidène, ni sur l'iodoforme et le méthyliodoforme. J'ai par contre reconnu que le tétraiodure de carbone était transformé à froid par le gaz iodhydrique, lentement mais quantitativement, en iodoforme et iode. De plus, tout comme l'iodure d'éthylène est réduit en iodure d'éthyle, le 1.1.2-triiodoéthane est réduit en iodure d'éthylidène, et vraisemblablement le pentaïodoéthane en méthyliodoforme, ainsi qu'il est montré ci-dessous.

L'action privilégiée du gaz iodhydrique ne se manifeste pas seulement dans ces réactions dites de substitution, mais encore dans les réactions dites d'addition. Ainsi j'ai observé que l'iodure de vinyle fixe à froid le gaz iodhydrique en se transformant en iodure d'éthylidène, mais qu'aucune réaction n'a lieu avec les solutions aqueuses de l'acide.

Avec les dérivés polyiodés non saturés, il se produit à la fois des réactions d'addition et des réactions de substitution du gaz iodhydrique. Un exemple très net est fourni par les iodures d'acétylène, *cis* ou *trans*, qui conduisent à des résultats comparables. Si l'on ne fait réagir qu'une molécule-gramme de gaz iodhydrique par molécule-gramme d'iodure d'acétylène, on aboutit à un mélange d'iodure d'éthylidène, d'iodure de vinyle, de 1.1.2-triiodoéthane, d'iodure d'acétylène et d'iode. Si l'on fait intervenir 2 molécules-grammes de gaz iodhydrique, il y a transformation complète de l'iodure d'acétylène en iodure d'éthylidène et iode. La production d'iodure de vinyle pourrait être attribuée dans une certaine mesure à la réduction directe de l'iodure d'acétylène, mais la réaction primaire fondamentale est la réaction d'addition qui donne naissance au 1.1.2-triiodoéthane. C'est là un composé nouveau qu'en vérité je n'ai pas isolé du mélange, mais dont j'ai pu établir la présence par deux propriétés caractéristiques; d'abord, de même que l'iodure d'éthylène se dissocie dès la température ordinaire en iode et éthylène, le nouveau composé se dissocie en

(1) *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1003; *Ann. Chimie*, 10^e série, 17, 1932, p. 504.

iode et iodure de vinyle, très rapidement quand on chauffe; de plus il est réduit par le gaz iodhydrique en iodure d'éthylidène et iode. Au total, l'action du gaz iodhydrique sur les iodures d'acétylène consiste essentiellement en une réaction d'addition suivie d'une réaction de substitution. Par suite, on peut, suivant les modalités opératoires, préparer l'iodure d'éthylidène avec un rendement théorique, ou, si l'on ne fait intervenir qu'une molécule de gaz iodhydrique et si l'on chauffe le mélange final obtenu, l'iodure de vinyle avec un rendement de 70 pour 100, de beaucoup meilleur que par toute autre méthode. Il faut ici noter que je n'ai observé aucune action à froid du gaz iodhydrique sur l'acétylène.

J'ai retrouvé des réactions d'addition et de substitution simultanées lors de l'action du gaz iodhydrique sur l'éthylène périodé, mais je n'ai pu saisir cette fois le produit d'addition intermédiaire, le pentaïodoéthane, et, quelles que fussent les conditions opératoires, je n'ai jamais obtenu que du méthyliodoforme. C'est du reste là une excellente méthode de préparation du méthyliodoforme, mais délicate à conduire sur des quantités un peu notables, car la réaction du gaz iodhydrique est ici très vive et il importe d'éviter toute élévation de température.

En résumé j'ai établi quelques réactions nouvelles d'addition et de substitution du gaz iodhydrique, qui permettent en particulier de préparer simplement et avec de très bons rendements l'iodure d'éthylidène, l'iodure de vinyle et le méthyliodoforme. On remarquera que les réactions de substitution, productrices d'iode et de composés moins iodés, sont les inverses des réactions usuelles de substitution des halogènes. De façon générale, ces réactions de substitution s'observent sur les composés qui, comme le tétraïodure de carbone, l'iodure d'éthylène, le 1.1.2-triïodoéthane, perdent deux atomes d'iode sous l'action de la chaleur ou de la lumière. Il n'y a pas d'action sur les composés qui, comme les iodures d'alcoyle et d'alcoylidène, ou l'iodoforme, perdent, par décomposition thermique ou photochimique, un atome d'iode et un atome d'hydrogène.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le chlorure de thiourée, chlorure de l'acide thioncarbamique ou chlorure de thiocarbamyle.* Note de MM. **MARTIN BATTEGAY** et **ELSATED HEGAZI**, présentée par M. M. Delépine.

Le chlorure de thiourée ($\text{NH}^2 \cdot \text{CS} \cdot \text{Cl}$), composé congénère du *chlorure d'urée* de Wöhler ⁽¹⁾, n'a eu jusqu'à présent qu'une existence hypothé-

(1) *Lieb. Ann.*, 45, 1843, p. 357.

tique (1). P. Klason (2), en essayant d'appliquer le principe du mode d'obtention imaginé par Wöhler, qui a fait réagir du gaz chlorhydrique sur du cyanate de potassium : $2 \text{ClH} + \text{CONK} = \text{ClK} + \text{NH}^2. \text{CO. Cl}$, établit que le thiocyanate demeure inaltéré, et qu'il faut, pour déclencher une réaction, humecter le sel, et l'exposer à un excès d'un abondant courant de gaz chlorhydrique. Ces conditions ne fournissent toutefois que très peu de produit de réaction, parfois rien du tout, et les difficultés pour le préparer, en quantité suffisante, ont empêché le même auteur de l'examiner de plus près. En se basant sur la solution équimoléculaire des acides chlorhydrique et sulfocyanique, que crée le produit obtenu, lorsqu'il est projeté dans l'eau, Klason suppose, que celui-ci correspond, en toute vraisemblance, au chlorure de thiourée.

II. Bergreen (*loc. cit.*) a tenté, par ailleurs, en vain, l'obtention de ce composé, par action de thiophosgène sur du sel ammoniac.

Nous avons réalisé la formation indubitable du chlorure de thiourée ou d'acide thionecarbamique, avec des rendements d'à peu près 65 pour 100, en engageant le gaz chlorhydrique, à l'abri de l'humidité, sur l'acide sulfocyanique *libre* dans l'éther.

Une solution saturée de sulfocyanate d'ammonium dans l'eau est additionnée, à -5° , d'une quantité d'acide sulfurique à 50-60 pour 100, qui est légèrement inférieure à celle nécessaire pour libérer tout l'acide sulfocyanique. Celui-ci est extrait, à l'éther, de manière à obtenir une solution ne renfermant pas plus de 20 pour 100 d'acide sulfocyanique. Elle est convenablement déshydratée, au moyen de $\text{SO}^4 \text{Na}^2$ calc., puis soumise à un abondant courant de gaz chlorhydrique sec, qui, en provoquant une faible élévation de température, concentre avantageusement la liqueur de réaction, par l'entraînement d'éther qu'on recueille, après condensation, pour le remploi éventuel dans une nouvelle opération. La liqueur rougeâtre, au début, par suite de la présence de traces de fer, prend, assez rapidement en général, une teinte jaune que nous attribuons à de l'humidité, qui crée, entre autre, de l'acide xanthhydrique. L'élimination de ce dernier, par filtration, est indispensable. L'introduction du gaz chlorhydrique est reprise dans le filtrat, qui doit demeurer alors incolore. Elle est poursuivie, pendant plusieurs heures, tant qu'un fin précipité se forme; puis, après avoir

(1) BEILSTEIN, 4^e édition, 1921, p. 145; HENRY BERGREEN, *D. Chem. Ges.*, 21, 1888, p. 339.

(2) *Journ. f. prakt. Chem.*, 2^e série, 36, 1887, p. 57.

évacué l'excès de gaz chlorhydrique par un courant d'azote, on filtre et lave le précipité avec de l'éther frais et anhydre, dont les dernières traces sont éliminées, par abandon du précipité, sous vide, sur du P^2O^5 . Il constitue une poudre blanche, qui, par les dosages d'azote, de soufre et de chlore, répond à la composition $Cl.CS.NH^2$ du chlorure de l'acide thioncarbamique : Substance, $0^s,1691$, N, $21^{cm^3},65$ à 16° sous 749^{mm} . Substance, $0^s,2523$; SO^4Ba , $0^s,6096$. Substance, $0^s,2549$; $ClAg$, $0^s,3820$. Trouvé pour 100 : N, 14,90; S, 33,18; Cl, 37,07.

Calculé pour $Cl.CS.NH^2$: N, 14,67; S, 33,56; Cl, 37,12 pour 100.

Nous croyons devoir admettre que, dans ces conditions, l'acide sulfocyanique agit à l'état d'acide isosulfocyanique ($HN=C=S$), et que la formation du chlorure de l'acide thioncarbamique résulte de l'addition des éléments du gaz chlorhydrique sur le groupe carbamide ($HN=C$).

Le chlorure de l'acide thioncarbamique pur est blanc. Il s'altère assez facilement en jaunissant. Chauffé, il se décompose complètement vers $75-80^\circ$, sans fondre. Il est assez facilement soluble dans les alcools et peu soluble dans l'acide acétique glacial. En opérant assez vite, il peut en être reprécipité par l'éther, où il est insoluble, de même que dans l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, le benzène, etc. Le chlorure, tant qu'il est blanc, se dédouble quantitativement, en acides chlorhydrique et sulfocyanique, sous l'influence de l'eau et des bases les plus variées.

Il réagit lentement à froid, assez rapidement vers 50° , avec les alcools, en fournissant, à côté du gaz chlorhydrique, les xanthogèneamides (O-alcoylthiouréthanes) correspondantes :



Ces dernières se forment avec des rendements qui, suivant l'alcool employé, peuvent atteindre 80 pour 100 de la théorie.

Leur formation, mise en parallèle avec l'obtention des isomères S-alcoylthiouréthanes ($R.S.CO.NH^2$), qui résultent de l'action des mêmes alcools, en présence de gaz chlorhydrique, sur l'acide sulfocyanique libre, confirme nettement la constitution du chlorure de thiourée.

Nous traiterons, dans une publication séparée, les résultats plus détaillés de cette action comparée du chlorure de thiourée et de l'acide sulfocyanique sur les alcools ainsi que sur les phénols.

GÉOLOGIE. — *Nouvelles observations sur l'extension du Crétacé et de l'Éocène dans la colonie du Niger.* Note de M. **RAYMOND FURON**, transmise par M. L. Cayeux.

Dans une Note récente ⁽¹⁾, j'ai signalé l'existence du Cénomanién marin dans la région d'Ouezeï. De nouveaux matériaux envoyés au Muséum par le capitaine Le Rumeur et le colonel Vignon, m'ont encore fourni des fossiles cénomaniéniens provenant de trois gisements différents : Tamaia (*Exogyra columba-Mermeti*, *Exogyra flabellata*), Mont Maya et Mont Igouellala (*Strombus incertus*).

1. *Cénomanién-Danien*. — Le soubassement du Crétacé moyen transgressif est habituellement constitué par des grès grossiers et des argiles à Reptiles et Bois silicifiés, appartenant au complexe continental Permien-Albien. Ces terrains sont largement représentés dans le Tesellaman (entre la falaise de Tamaia et le Tassili oua Ahaggar) et dans le bassin de l'Irazer oua n'Agadès (entre la falaise de Tidjeddi et l'Aïr).

Le Cénomanién inférieur (argiles versicolores et grès non fossilifères) recouvre en partie les argiles et grès à Reptiles et constitue le plateau du Tegama et ses annexes.

Le Cénomanién supérieur et le Turonien (argiles gypsifères, grès et calcaires fossilifères) forment un plateau se terminant au Nord par une falaise de 50 mètres environ. Profondément découpé par les grands oueds affluents de l'Azaouak, ce plateau fait suite à l'Adrar Tiguirirt (Soudan); on le suit jusqu'à Tazerzait (19° lat. N), puis à Tamaia, au Mont Maya, à l'Adrar Moisey, entre Tahoua et In Gall. Beaucoup plus à l'Est, le massif du Damerghou est une butte-témoin appartenant aux mêmes formations.

Le Sénonien et le Danien sont représentés par des calcaires à *Venericardia Beaumonti*, *Pseudoheligmus Douvillei*, *Roudaireia auressensis*. Ces formations n'étaient connues avec certitude que dans l'Adrar Douchi. Je signale un nouveau gisement fossilifère à 65^{km} au nord-est de Tahoua et des calcaires à Turritelles au Mont Aniogam et sur l'Adrar Moisey (6° long. E) ainsi qu'à l'Ouest du puits d'Erouko, dans la vallée de l'Oued Azar. Ces calcaires à Turritelles sont supérieurs au Turonien, sans qu'il soit possible de préciser davantage.

(1) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 793.

2. *Montien-Éocène*. — Les formations tertiaires de l'Adar Douchi signalées dès 1903 par A. de Lapparent, furent étudiées par le capitaine Lelean, Bather, Bullen-Newton et R. Chudeau. Leur âge fut discuté par M. G. Garde, mais la révision des faunes, faite par M. H. Douvillé ⁽¹⁾, n'a pas laissé de doute. Le Montien débute avec les calcaires à Operculines et à Oursins; c'est un niveau d'autant plus intéressant que les fossiles y sont très abondants.

En dehors de l'Adar Douchi, les couches à Échinides étaient connues à Tillia et à Cessao, au Sud de l'Oued Azaouak. Un nouveau gisement se trouve au Nord de l'Azaouak, sur le plateau de l'Iridenbelen, à l'est d'Issawanka (*Linthia sudanensis*, *Plesiolampas Saharæ*, *Gisortia brevis* et *Chenopus dimorphospira*). Ces formations se raccordent ainsi avec celles de l'Adrar Tiguirirt décrites par M. V. Pérébaskine.

Deux nouveaux gîtes éocènes sont à signaler, dans l'Adar Douchi, aux environs d'Alfa et de Doguiraoua (*Lucina* cf. *Pharaonis*, *Pseudoheligmus nigeriensis* et *Operculina canalicifera*).

Conclusions. — Le Cénomaniien et le Turonien atteignent le 19° lat. N. vers l'Adrar Tazerzaït. La falaise d'érosion qui limite leurs affleurements vers l'Ouest de l'Aïr est jalonnée par les puits de Tamaia, le Mont Maya, l'Adrar Moisey. Le Crétacé supérieur, le Montien et l'Éocène inférieur paraissent avoir une extension un peu moindre, atteignant toutefois les environs du 18° lat. N. au plateau de l'Iridenbelen. Vers l'Est, ces formations sont recouvertes de latérites et de dunes; leur extension ne peut être précisée, mais elle atteint au moins Erouko sur l'oued Azar et le kreb de Takarkar. Des buttes-témoins peuvent se trouver bien au delà de ces limites, tout particulièrement en direction de la falaise de Tamaia.

Plus à l'Est, une ligne de relief, subméridienne, joint le massif ancien de l'Aïr à ceux de Zinder et Kano, véritable seuil limitant à l'Ouest la cuvette du Tchad. De la couverture sédimentaire, vivement attaquée par l'érosion, il ne reste plus que des buttes-témoins dont la plus importante est le Damerghou (Cénomaniien-Turonien). Dans le Nord (au moins) de la cuvette du Tchad, on doit retrouver la série complète. On connaît déjà *Noetlingia Monteili* à Bilma; j'ai identifié *Exogyra*, cf. *olisiponensis* et une *Lucine* du groupe *gigantea*, découvertes entre Chirfa et Dissilak Tiffa, dans le Ténéré.

(1) Bull. Comité Études hist. et scient. de l'A. O. F., 2, 1920, p. 113.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence des terrains tertiaires dans le Bassin du Gabon (Afrique équatoriale française)*. Note ⁽¹⁾ de MM. D. SCHNEEGANS et G. EMILIANOFF, présentée par M. Ch. Jacob.

Le bassin sédimentaire du Gabon est allongé suivant la côte atlantique, depuis la Guinée espagnole jusqu'à Mayoumba, et adossé vers l'Est au socle africain continental. En bordure de la mer, plusieurs affleurements de Crétacé supérieur ont été décrits; mais l'intérieur du bassin, presque uniformément couvert par les argiles et sables plioquaternaires, n'a fait, jusqu'à ces dernières années, l'objet d'aucune observation stratigraphique importante. Au cours des patientes explorations entreprises par la Mission de Prospection des Pétroles en Afrique équatoriale française, l'un de nous (G. E.) a recueilli de nombreux matériaux paléontologiques et stratigraphiques.

La rivière (Rembo) N'Komi s'échappe du massif cristallin continental, s'y engage en direction du SSW jusqu'au poste d'Agouma, décrit ensuite de larges méandres à travers le bassin sédimentaire du Gabon, et débouche enfin dans la lagune de Fernan Vaz. C'est dans la région d'Agouma, à 10^{km} au Sud d'un point situé sur le Rembo N'Komi, à 80^{km} en amont de la lagune de Fernan Vaz, qu'ont été recueillis plusieurs fossiles, sur le flanc Sud de l'anticlinal de Madila (7°,40 E Paris; 1°,40 S). Celui-ci émerge au milieu des terrains, marécageux et inondés, appelés « poto-poto ». Les seules couches qui affleurent sont constituées par des grès argileux brunâtres, tendres, contenant des fossiles de petite taille, en mauvais état de conservation. Parmi les Bivalves, on reconnaît des formes attribuables aux genres *Anisocardia*, *Astarte*, *Cytherea*, *Tellina* (*Ellipsotellina*) et *Corbula*. Un petit Gastéropode, de la famille des Scalaridés, présente l'ornementation en croisillons de *Clathroscala*. Plusieurs menus fragments de moules internes paraissent se rapporter au genre *Buccinum*. Ils ont la taille, le galbe et la costulation de *B. (Pseudoneptunea) Choffati* Oppenh. de l'Éocène du Cameroun. L'examen de ces fossiles, et surtout la présence de Gastéropodes voisins de formes qui ne sont connues qu'à partir de l'Éocène, permettent d'attribuer à cette faunule un âge tertiaire, sans d'ailleurs pouvoir en préciser le niveau stratigraphique exact. Bien qu'il

(1) Séance du 27 mars 1933.

soit prématuré de discuter les affinités paléontologiques de la faunule de Madila, en raison du manque d'éléments de comparaison avec les faunes éocènes de la Nigéria, du Togo, de Fouta et de Landana, il faut remarquer cependant què, par leur état de conservation, leur taille et le faciès de la roche qui les contient, les fossiles de Madila ne sont pas sans rappeler ceux de la faune éocène de Bonangando (Cameroun) découverte par Eck et décrite par P. Oppenheim ⁽¹⁾.

Il est intéressant de noter la large extension de ces grès argileux tertiaires dans le bassin du Bembo N'Komi. Dans le Sud-Est d'Agouma, ils sont transgressifs sur le socle cristallin. Il faut probablement leur assimiler les grès fins, jaunâtres et friables, à Bivalves, reconnus dans l'île de Nigué Sika et dans plusieurs autres points de la lagune de Fernan Vaz. Au Sud de la lagune de N'Gové, s'observe la concordance de ces grès sur la série des marnes gréseuses à lits siliceux et phosphatés du Sénonien, décrits pétrographiquement par M. Raymond Furon ⁽²⁾.

GÉOLOGIE. — *Sur l'imperméabilité relative des sédiments plastiques vis-à-vis de l'eau de pluie, de l'eau de source et de diverses solutions alcalines.* Note de M. **PIERRE URBAIN**, présentée par M. Ch. Jacob.

L'imperméabilité des argiles et des marnes est généralement regardée comme une propriété intrinsèque, liée uniquement à leur nature et aux faibles dimensions efficaces de leurs pores. Cependant, l'halloysite, qui forme la masse principale des sédiments de ce genre, étant douée de propriétés colloïdales, l'imperméabilité des argiles et des marnes doit dépendre également de la nature des ions présents dans l'eau, qui circule à leur contact ou qui les imbibe, et de leur influence sur le gonflement de l'halloysite.

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai filtré différents liquides sur une marne séchée à l'air, débarrassée de ses éléments détritiques par lévigation et pulvérisée. La marne était placée dans des creusets en porcelaine à fond poreux, en quantité suffisante pour former sans tassement une couche d'environ 1^{cm} d'épaisseur. Le liquide était versé dans le creuset, et son niveau, rétabli à 5^{cm} toutes les 24 heures; le filtrat se trouvait recueilli dans un récipient conique dont le col servait de support au creuset.

(1) E. ESCH, F. SOLGER, P. OPPENHEIM, O. JAECKEL, *Beiträge zur Geologie von Kamerun*, III, Stuttgart, 1904, p. 243-283, pl. VI-IX.

(2) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 739 et 1959.

Dans le creuset n° 1, on a versé de l'eau de pluie ($\text{pH} = 5,5$); dans le creuset n° 2, de l'eau de source séléniteuse ($\text{pH} = 7,2$; minéralisation par litre : 2^g,103, dont 0^g,868 pour l'ion SO_4^{--} provenant des sulfates); dans le creuset n° 3, une solution extrêmement diluée de soude caustique ($\text{pH} = 7,2$, identique à celui de l'eau de source ci-dessus); dans le creuset n° 4, une solution relativement concentrée de soude caustique ($\text{pH} = 9,3$; dans la nature, des valeurs aussi élevées ne se rencontrent que pour les eaux sulfurées du type pyrénéen et pour les eaux saumâtres des lagunes ou des marais salants). En 10 jours, la marne utilisée a laissé filtrer :

Sur le creuset n° 1, 6^{cm³} d'eau de pluie;

Sur le creuset n° 2, 170^{cm³} d'eau de source;

Sur le creuset n° 3, 10^{cm³} de solution alcaline diluée;

Sur le creuset n° 4, 2 litres de solution alcaline concentrée.

La marne étudiée se montre donc imperméable à l'eau de pluie et aux solutions alcalines diluées, alors qu'elle est perméable à l'eau de source utilisée et aux solutions alcalines concentrées. La perméabilité trouve sa mesure dans la vitesse de filtration du liquide utilisé dans chaque cas. Dans les expériences ci-dessus, ces vitesses sont entre elles comme les nombres 1 (eau de pluie), 28, 1,6 et 330.

La perméabilité relative observée dans le cas de l'eau de source ne peut être attribuée à la dissolution, à l'état de bicarbonates, des éléments calcaires de la marne. S'il en avait été ainsi, l'eau de pluie, très chargée d'anhydride carbonique emprunté à l'air, aurait dû filtrer avec une extrême facilité, contrairement à ce qui a été observé; en outre, le pH de l'eau de source filtrée sur la marne était passé de 7,2 à 7,9, et sa teneur en calcium avait diminué de 16 pour 100, ce qui montre bien que cette interprétation doit être rejetée. On remarquera d'autre part, que la solution diluée de soude caustique, abandonnée à l'air libre pendant toute la durée des expériences, renfermait des ions CO_3^{--} et CO_3H^- comme l'eau de pluie. La marne utilisée s'étant montrée pratiquement imperméable à ces deux liquides, on peut admettre que, dans les limites de pH étudiées, l'adsorption de l'eau par l'halloysite — et par suite son gonflement, qui entraîne la diminution des dimensions efficaces des pores — n'est pas contrariée par la présence de ces ions. Par contre, les ions provenant de la dissociation de sels neutres, comme SO_4Ca , NaCl , MgCl_2 , etc., doivent vraisemblablement contrarier cette adsorption, puisque la marne est perméable à l'eau de source dont ils forment la minéralisation principale. Enfin, l'extrême perméabilité observée dans le cas de la solution concentrée de soude caustique est due à la forma-

tion d'aluminates et de silicates solubles en milieu alcalin; le fait est connu depuis longtemps.

La marne sénonienne utilisée dans ces diverses expériences provient du Dra oum Rehine (Algérie). Elle a été mise à ma disposition par M. Glangeaud, qui m'avait signalé d'importants affaissements de terrain dans la région où elle affleure. L'eau de source employée a été prélevée à l'une des sources visibles à proximité des points affaissés.

Ces faits montrent :

1° Que les argiles et les marnes peuvent être imperméables à l'eau de pluie et très perméables aux eaux de sources dont la minéralisation s'oppose au gonflement de l'halloysite;

2° Que le terme d'imperméabilité n'a qu'une signification relative. Il n'est légitime de l'appliquer à une formation géologique ou à un sol qu'autant qu'on précise la nature du liquide filtrant.

GÉOLOGIE. — *Sur le Dévonien du Menakeb (Sahara occidental).*

Note de M. NICOLAS MENCHIKOFF, présentée par M. Ch. Jacob.

Au cours d'un récent voyage au Sahara, j'ai trouvé près du poste de Bou-Bernous dans le Menakeb, sur la lisière sud-orientale de l'Iguidi, de beaux gisements du Dévonien.

Les couches, inclinées de quelques degrés vers le Nord-Est, apparaissent ici sur les bords de la sebkha et sont visibles jusqu'à 4 ou 5^{km} du poste. Partout ailleurs, le Primaire est recouvert en discordance par les « terrains de hammada »; d'âge indéterminé, formés de grès et de calcaire blanc à silex, au total d'une dizaine de mètres de puissance.

Le Dévonien de Bou-Bernous, essentiellement schisteux avec quelques intercalations calcaires plus ou moins marneuses, fournit quatre niveaux fossilifères principaux.

Le plus bas, dans une petite butte de 1^m de hauteur au fond même de la sebkha, à quelques centaines de mètres du bordj, m'a fourni : *Spirifer speciosus* Schloth., *Cyrtina heteroclyta* Deffr., *Atrypa reticularis* L., *Athyris*, *Orthis*, *Chonetes*, *Platyceras* et de rares Polypiers.

Le niveau suivant, à quelques mètres plus haut dans la série, est représenté, sur le bord de la sebkha, par une couche marno-calcaire, pétrie de débris de Brachiopodes, parmi lesquels : *Spirifer speciosus* Schloth., *Atrypa reticularis* L., quelques Gastéropodes, des *Phacops* et des Stomatoporidés.

Les deux niveaux supérieurs affleurent à 2 ou 3^{km} au Nord-Est du poste, toujours sur les bords de la sebkha.

A la base, dans des couches marno-calcaires, j'ai trouvé : *Receptaculites Néptuni* Defr., plusieurs formes de *Zaphrentis* et de *Cyathophyllum* isolés, quelques exemplaires de *Calceola sandalina* Lk., des Stromatoporidés, des Bryozoaires, *Leptaena rhomboidalis* Wilk., *Schizophoria striatula* Schloth., *Atrypa reticularis* L. avec plusieurs de ses variétés, *Athyris concentrica* v. Buch, *Cyrtina heteroclyta* Defr., *Chonetes*, *Pentamerus*, *Rhynchonella*, *Terebratula* et *Phacops*.

Cette couche subrécifale est couronnée par quelques mètres d'un calcaire gris bleuté, légèrement marneux, où abondent *Timanites* (*Koenenites*) *lamellosus* Sandb., à côté de quelques *Agoniatites*, *Phragmoceras* et *Orthoceras*.

La présence de *Timanites lamellosus* dans le niveau supérieur y précise l'existence de l'extrême basé du Frasnien. Les trois niveaux inférieurs sont par contre nettement mésodévonien; en particulier la couche coralligène, immédiatement au-dessous du niveau à *Timanites*, doit, par sa position, être rapportée au Givétien, tandis que les deux niveaux inférieurs sont eiféliens.

La coupe de Bou-Bernous se parallélise bien avec celle que j'ai relevée il y a quelques années, à 400^{km} plus à l'Ouest, dans le deuxième kreb d'Aouinet Legra (¹). Il y a là, de même, un Eifélien schisteux à *Spirifer speciosus* et un Givétien subrécifal. Quant au Frasnien, il y est représenté par un faciès à Brachiopodes (*Spirifer Verneuilli*); mais à une cinquantaine de kilomètres au Nord-Est d'Aouinet Legra, j'ai trouvé, dans un niveau à *Sp. Verneuilli*, un moule de Goniatile, malheureusement sans cloisons, mais dont la forme rappelle beaucoup les *Timanites* de Bou-Bernous.

Ainsi se précise, dans le Sahara occidental, la répartition des faciès au cours du Dévonien. Au Dévonien moyen, les faciès néritiques, à Brachiopodes et à Polypiers, couvrent toute la plate-forme continentale du Sahara marocain, tandis que les faciès à Goniatites (²) sont strictement localisés dans le sillon de la Saoura. Mais, dès le début du Frasnien, les faciès à Goniatites débordent largement vers l'Ouest sur la plate-forme continentale, jusque vers le Ouahila, où quelques Goniatites isolées s'associent encore au faciès à Brachiopodes qui domine plus à l'Ouest.

(¹) *Rev. de Géogr. phys. et de Géol. dyn.*, 3, II, 1930, p. 128.

(²) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1966.

GÉOLOGIE. — *Nouvelles observations tectoniques sur le massif du Tabor.*
Note de MM. **GEORGES** et **BORIS CHOUBERT**, présentée par M. Ch. Jacob.

Le massif cristallin du Tabor (point culminant : 2386^m), termine au Sud de la Romanche la bande amphibolique occidentale du massif de Belle-donne. Il est limité, au Nord et à l'Est, par les profondes coupures de la Roisonne (973^m à Laval dens) et du Col de la Morte (1348^m), à l'Ouest et au Sud, par les terrains de la couverture triasique et liasique.

La région comprend plusieurs unités lithologiques, avec chacune un rôle tectonique particulier :

1° Le soubassement est formé de schistes, micacés et chloriteux, subhorizontaux dans la partie Sud et inclinés de 40° NW dans la partie Nord. Ils se développent particulièrement à l'Est de la Roisonne.

2° Au-dessus, vient l'ensemble des gabbros très hétérogènes — généralement écrasés — avec leur cortège de pyroxénolites, hornblendites et serpentines, accompagnés d'amphibolites.

3° Enfin, la couverture sédimentaire se compose de cargnieules et dolomies triasiques, accompagnées de marnes bariolées, épaisses par endroits de 100^m et plus, et surmontées d'une puissante série de calcaires liasiques, eux-mêmes séparés du Trias par une intercalation de spilites (10 à 15^m). Elle repose sur les deux premiers termes par l'intermédiaire d'une brèche tectonique puissante, atteignant 10^m ⁽¹⁾. La constance de la brèche, dont les éléments sont empruntés aux roches précitées, démontre que cette couverture est décollée de son substratum, suivant le style général depuis longtemps signalé par Ch. Lory.

Le contact entre le soubassement schisteux (1°) et les roches basiques (2°) est fréquemment souligné par une zone de concassage; sur les deux versants du massif, il se maintient au même niveau, toujours accompagné de sources. Il se relève lentement vers le Sud pour traverser la crête avant le dernier sommet (environ 2150^m). Vers le Nord, il reste subhorizontal (1750 à 1800^m) et se perd dans la région boisée et couverte d'éboulis.

Le soubassement schisteux n'a subi que des déformations de détail, avec un plissement des schistes, parfois très accusé. Par contre le massif de gabbro, rigide, a été disloqué en multiples fragments de dimensions variables, sépa-

(1) P. TERNIER, *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 665.

rés par des zones d'écrasement et de laminage intense, soulignant leur jeu respectif. Des lambeaux de serpentine et de dolomie triasique, accompagnée de filons discontinus de minette, sont fréquemment pincés entrè les fragments; et les filons de minette, qui correspondaient à des surfaces de moindre résistance, semblent avoir, dans beaucoup de cas, favorisé les dislocations.

La constitution lithologique du Trias pincé est fort différente de celle du Trias de la couverture décollée. Autant que sa conservation permet d'en juger, il semble être l'équivalent du calcaire dolomitique brun, bréchoïde, connu au Taillefer (à une distance de 4^{km} vers le Nord-Est) en superposition normale sur le cristallin par l'intermédiaire d'une couche complexe (environ 1^m), formée de grès et de conglomérats (¹). Nous avons trouvé quelques témoins de ce même Trias dans le ruisseau qui descend du Col de l'Ollière vers Villard-Saint-Christophle. Ici, des dalles du calcaire dolomitique brun à lits de conglomérats, également en superposition normale sur les chlorites-schistes, accusent une inclinaison vers le Nord-Ouest et plongent sous la brèche tectonique qui accompagne la base décollée de la série sédimentaire. N'ayant aucune indication sur la valeur du déplacement de la couverture sédimentaire, nous ne pouvons pas juger si cette dolomie brune appartient à une série triasique différente du Trias décollé ou si elle représente simplement un équivalent du terme inférieur de ce Trias.

La serpentine coiffant le massif gabbroïque a été entraînée par le mouvement de la couverture sédimentaire vers l'Ouest. Elle a été ainsi décollée de son substratum, dont elle est séparée par une zone écrasée, épaisse jusqu'à 12^m. Cependant, moins souple que le matériel sédimentaire, elle constitue des écailles qui ont, elles aussi, pincé des lambeaux de couverture triasique.

Tous ces accidents de tectonique alpine n'ont pas beaucoup d'ampleur. Les lambeaux pincés de Trias se perdent rapidement en profondeur. Leur conservation est due au fait que l'érosion n'a que peu attaqué le massif cristallin. En effet nous avons trouvé des témoins de l'ancienne surface antétriasique. On peut en donner comme exemple la pente Ouest du massif suivi par le ruisseau du Villard-Saint-Christophle, qui remonte par le Col de l'Ollière vers les Oreilles du Loup. Elle se trouve dans l'exact prolongement de la surface suivant laquelle s'est produit le glissement de la couverture et présente la même inclinaison vers l'Ouest. Le fait est d'autant plus certain que c'est sur cette pente qu'on trouve des lambeaux de la dolomie

(¹) P. LORV. *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4^e série, 1, 1901, p. 179.

brune en superposition normale sur le substratum. La surface antétriasique du Tabor est ainsi actuellement inclinée de 25° en moyenne vers le Nord-Ouest.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les glucides solubles de Lemanea nodosa Kütz.*

Note de MM. H. COLIN et J. AUGIER, présentée par M. Molliard.

Les extraits alcooliques des Floridées marines sont toujours dextrogyres; concentrés, ils ont une saveur sucrée. Non réducteurs, ils le deviennent par hydrolyse, sous l'action des acides forts. Jusqu'alors, le principe sucré n'a été obtenu cristallisé qu'à partir d'une des plus grandes espèces, *Rhodymenia palmata*; mais il y a lieu de penser qu'il n'est pas spécial à cette algue, d'où le nom de Floridoside qui lui fut donné lors de sa découverte⁽¹⁾. Il s'agit d'un hétéroside, nouveau à tous égards, formé d'une molécule de galactose α et d'une molécule de glycérol; sa formule est $C^9H^{18}O^8 + H^2O$.

Les Floridées d'eau douce n'avaient pas encore été examinées à ce point de vue. Grâce à l'obligeance de M. P. Frémy, nous avons pu nous procurer, dans les rapides de la Vire, des quantités considérables de *Lemanea nodosa*.

L'extrait alcoolique de ces algues est dextrogyre, non réducteur, le devenant par hydrolyse, d'une richesse extrême en chlorure de potassium, ce qui le rend amer.

Après défécation à l'acide phosphotungstique puis élimination d'une partie des sels par cristallisation dans l'alcool, les liqueurs retiennent encore une telle quantité de KCl, relativement au sucre, que ce dernier ne saurait se déposer. Seul le traitement par la zéolithe argentine ou plombique, suivant les indications de MM. G. Austerweil⁽²⁾ et Ch. Jeanprost⁽³⁾ nous a permis de séparer la totalité des chlorures.

Au prix de ces difficultés, et non sans lourdes pertes, on obtient, après concentration, un sirop sucré dans lequel ne tarde pas à cristalliser un glucide qui n'est autre que le floridoside. Il se présente en prisme orthorhombiques à biréfringence forte, négative, renfermant 6,9 pour 100 d'eau

⁽¹⁾ H. COLIN et E. GUÉGUEN, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 653; 191, 1930, p. 163, et E. GUÉGUEN, Diplôme supérieur de pharmacien, Paris, 1931, p. 31.

⁽²⁾ G. AUSTERWEIL, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1581.

⁽³⁾ CH. JEANPROST, *Bull. Chim. Sucr. Distill.*, 49, 1932, p. 206.

de cristallisation et fondant à 86-87°. Il possède une saveur nettement sucrée, sans amertume; son pouvoir rotatoire est de +150-151°; hydrolysé par les acides ou par l'extrait de levure basse, il donne un mélange équimoléculaire de galactose et de glycérol.

Pour être abondant dans les sirops de *Lemanea*, le floridoside n'y est cependant pas le seul glucide; les eaux mères ont laissé déposer ensuite un autre corps sucré qui s'en distingue nettement, par sa forme cristalline, aussi bien que par l'ensemble de ses propriétés. D'après M. Gaudefroy, les cristaux sont orthorhombiques, mais à biréfringence faible et positive; ils renferment 9,5 pour 100 d'eau de cristallisation et fondent en se deshydratant à 99-100°, le produit anhydre ne se liquéfiant plus ensuite qu'à 205-210°. Le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ est égal à +175-176°, pour le corps hydraté; l'hydrolyse par les acides est pénible; le sucre réducteur qui en résulte est du glucose exclusivement.

A ces caractères on reconnaît le tréhalose. C'est la première fois que ce sucre, fréquent chez les Champignons, est caractérisé avec certitude chez les Algues et retiré à l'état cristallisé. Il n'a d'ailleurs été signalé jusqu'alors, dans les plantes autotrophes, qu'en un petit nombre de cas, en particulier chez les Sélaginelles⁽¹⁾.

ANTHROPOLOGIE. — *Caractères microscopiques différentiels de l'os de cynocéphale adulte et de l'os humain*. Note de MM. MULLER et DESMAREZ, transmise par M. Calmette.

Tous les auteurs qui ont comparé les caractères histologiques de l'os humain et de l'os animal ont admis qu'il était difficile, sinon impossible, de différencier l'os de singe de l'os humain. Il nous est apparu que ces affirmations n'étaient pas exactes, du moins en ce qui concerne le cynocéphale adulte.

Nous avons utilisé la méthode déjà décrite par Balthazard et Lebrun en 1911 et par l'un de nous en 1920. Elle se base essentiellement sur le calcul du diamètre moyen du canal de Havers, du nombre de canaux de Havers au millimètre carré et des dimensions de différents éléments histologiques. Il nous a semblé préférable de n'examiner que des préparations d'os sec amincies par l'usure sur une pierre. Nous avons étudié les os

(1) T. S. HARDING, *Sugar*, 23, 1923, p. 406.

longs dans des coupes au milieu de la diaphyse et dans la région dia-épiphysaire, ainsi que plusieurs os plats et courts. Les moyennes ont été calculées sur plus de 50 mensurations et de vingt champs microscopiques par coupe. Nous avons résumé nos résultats dans le tableau suivant (optique Zeiss-object. 6 ocul. 2-Long tube 130).

Os.	Nombre moyen de canaux de Havers		Diamètre moyen du canal de Havers.
	par champ.	par mm ² .	
<i>Diaphyses.</i>			
Tibia.....	6,5	43	15,5 ^μ
Humérus.....	7,15	47	16,2
Péroné.....	4,8	32	18,36
Cubitus.....	6,2	41	20,09
<i>Région Dia-Epiphysaire.</i>			
Tibia (sous plateau).....	6,4	42	22,1
Humérus (région supérieure).	5,5	36,6	20,7
<i>Os courts.</i>			
Métatarsien 1.....	5,3	35	17,4
Métatarsien 2.....	5	33	18,25
Phalange.....	5,6	37	17,5
Cuboïde.....	5,3	35	19,5
Côte.....	5,75	38	20,99
Omoplate (bord spinal).....	5,6	37	20,33

Les moyennes générales sont donc

Nombre moyen de C. H. (canaux de Havers) par champ.....	5,75
Nombre moyen de C. H. par millimètre carré.....	38
Diamètre moyen du C. H.....	10 ^μ , 82

Si l'on calcule l'épaisseur moyenne des couches osseuses des systèmes haversiens, on trouve une moyenne voisine de 10^μ, 75.

Or les os animaux ont en général les caractères suivants :

Nombre de C. H au millimètre carré.....	de 13 à 56
Diamètre moyen du C. H.....	de 10 à 22 ^μ
Épaisseur moyenne des couches osseuses.....	de 9 à 12 ^μ

On voit que l'os du cynocéphale adulte étudié rentre dans les lois générales déjà énoncées, et se différencie nettement de l'os humain, dont le dia-

mètre moyen est toujours supérieur à 25^µ, et dont le nombre de C. H. au millimètre carré est voisin de 8. Ces premiers résultats, très intéressants au point de vue médico-légal, ne sont pas à négliger au point de vue anthropologique, car ils montrent que le cynocéphale se rapproche, par ses caractères histologiques, beaucoup plus de l'os animal que de l'os humain.

PHYSIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur les vibrations tourbillonnaires de l'organisme*. Note de M. **ABEL DESJARDINS**, présentée par M. Pierre Bazy.

L'étude des ondes hélicoïdales ou tourbillonnaires intéresse la physiologie, la pathologie et la thérapeutique : elle conduit à la conception de la vibration des cellules de tout organisme vivant.

Comme l'eau sortant d'un robinet coule par filets hélicoïdaux, les liquides qui circulent dans l'organisme s'écoulent suivant une marche spirale de même nature.

Pour la circulation sanguine : l'anatomie du cœur avec son architecture en spirale (tourbillon de Gerdy, fibres unitives superficielles et profondes), la physiologie, décrivant une torsion du cœur autour de son axe à chaque systole ventriculaire (torsion constatée par tous les chirurgiens); la pathologie montrant la forme sinueuse des artères, même de petit calibre comme la temporale dans l'artério-sclérose, ou l'aspect spiroïdal des varices, s'accordent toutes pour faire prévoir cette marche hélicoïdale de la colonne sanguine dans les vaisseaux.

La photographie vient en outre apporter une preuve palpable : un jet de sang, photographié au cinquantième de seconde, montre un écoulement rectiligne, tel que notre œil le perçoit; le même jet de sang, photographié au millionième de seconde, avec le stromborama de Seguin, montre un écoulement hélicoïdal.

En vérifiant les autres circulations de l'organisme on relève le même phénomène.

Pour la circulation urinaire : l'anatomie montre le tube contourné du rein, le tour de spire de l'uretère, allongé en *s* italique et la spirale de l'urètre qui, sur des coupes en série, présente à son origine vésicale un grand axe frontal, alors qu'au niveau du méat, son grand axe est sagittal. La photographie au cinquantième de seconde montre un jet rectiligne; au millionième de seconde un jet spiralé, mis davantage en évidence par un éclairage réfléchi.

Pour la circulation biliaire, il suffit de rappeler la forme enroulée du bassinet, que Sappey compare à une coquille de limaçon, celle du cystique, commandée par la valvule spirale de Heister et celle du cholédoque qui s'enroule en une double courbure décrite par M. Quénu.

Pour la circulation pancréatique, on sait que le canal de Wirsung est plus long que la glande qu'il traverse et Hyrtl le décrit tordu en spirale ainsi que les canaux du deuxième ordre qu'il reçoit.

On voit donc que tous les liquides de l'organisme circulent suivant le mode tourbillonnaire.

Il en est de même pour les substances solides.

Le tube digestif, dans ses différents segments, décrit une série de spires : l'œsophage un S italique très allongé ; l'intestin présente des circonvolutions spiroïdes pour le grêle et des bosselures en pas de vis pour les côlons. Ce pas de vis est surtout marqué au niveau du rectum, dont les valvules, placées alternativement à droite et à gauche de sa cavité, lui impriment dans son ensemble une forme spiralée.

La physiologie montre l'estomac, organe desaxé, évacuant son contenu dans le duodénum par des mouvements circulaires qui font exécuter à la masse alimentaire un mouvement de rotation.

Le rectum évacue son contenu hélicoïdalement et l'on retrouve l'empreinte de cette marche spiralée dans la forme moulée des matières excrétées. Il ne saurait d'ailleurs en être autrement : la musculature de l'intestin, même renforcée par les muscles de la paroi abdominale ou ceux du périnée, n'aurait pas la force suffisante pour expulser en ligne droite le contenu du rectum en surmontant la tonicité du sphincter : la ligne hélicoïdale étant celle de la moindre résistance à l'avancement.

Analogue est la disposition de la trompe de Fallope avec ses flexuosités (circonvolutions tubaires) et intérieurement ses plis longitudinaux décrivant des spires autour de son axe.

La cavité utérine, à peu près rectiligne chez la nullipare, présente chez la multipare une spirale nettement visible sur un moulage de cette cavité.

Au niveau du col utérin, on voit des stries appelées arbre de vie. En effet, vues sur une coupe frontale, ces stries présentent l'aspect d'un arbre avec un tronc vertical d'où partent des branches obliques ; mais, considérées sur un moulage du col intact, on constate que ces soi-disant branches ne sont que des tours de spire vus en coupe. Ce pas de vis est très rapproché chez la nullipare, il est beaucoup plus allongé chez la multipare : il faut se souvenir que l'accouchement se fait suivant une rotation du fœtus.

Enfin, l'air lui-même traverse les voies respiratoires avec un mouvement de tourbillon provoqué d'abord par le rétrécissement glottique suivi de la dilatation trachéale et ensuite par les spires que décrit la trachée, spires bien visibles sur les moulages de Lejars. C'est d'ailleurs ce mouvement vibratoire de la colonne d'air, qui, accrochant le rebord de la corde vocale, la fait vibrer et donne naissance au son.

On voit donc que tout ce qui circule dans l'organisme (liquide, solide ou gaz) le fait suivant une loi hélicoidale, c'est-à-dire suivant ce rythme tourbillonnaire envisagé par Descartes.

Cette notion, malgré son évidence, n'a encore jamais été signalée, et pour la circulation du sang on en est resté aux descriptions de Harvey datant de trois cents ans.

Et cependant, de ce fait, découlent des conséquences importantes, car toutes les cellules de notre organisme participent également à ce mouvement vibratoire.

Elles vibrent selon une certaine longueur d'ondes qu'on peut très exactement mesurer par des méthodes analogues à celles employées pour l'étalement des appareils récepteurs de T. S. F.

Par un grand nombre de mensurations, aussi bien sur des sujets normaux que sur des sujets pathologiques, on arrive à déterminer des chiffres moyens de longueurs d'ondes. Or, ces mensurations démontrent que des lésions identiques se traduisent toujours par des variations identiques de longueurs d'ondes : chaque métabolisme présentant une longueur d'ondes qui lui est propre et qu'on peut qualifier de spécifique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la coexistence dans les radicelles d'orge de corps hyperglycémiant et hypoglycémiant.* Note de MM. **EUGÈNE DONARD** et **HENRI LABBÉ**, présentée par M. A. Desgrez.

Dans un pli cacheté déposé le 31 mars 1930 dont le texte a été reproduit dans les *Comptes rendus* du 18 avril 1932, 194, p. 1299, nous avons signalé la présence, dans les radicelles d'orge, d'une substance à pouvoir hypoglycémiant et agissant dans l'organisme animal d'une façon analogue à celle de l'insuline. En poursuivant l'étude de la nature de ce corps, nous avons été amenés à faire fermenter la décoction de radicelles d'orge pour éliminer les sucres et les dextrines fermentescibles, puis à précipiter dans un milieu alcoolique les substances protéiques et dextrines non fermentes-

cibles. La solution alcoolique ainsi obtenue a été concentrée, puis desséchée dans le vide. La masse spongieuse a été triturée dans l'alcool absolu jusqu'à désagréation; elle a été ensuite jetée sur filtre et soigneusement lavée à l'alcool absolu. La partie soluble fournit, après évaporation, un extrait qui, repris par l'eau et injecté au lapin, à la dose de 0^g,07 par kilogramme, donne une hyperglycémie de 21 pour 100 au-dessus de la glycémie normale. Après 15 jours, cette solution laisse déposer des cristaux. Ceux-ci purifiés et repris par l'eau forment, après évaporation, une masse cristalline, ayant, sous le microscope, l'aspect des cristaux de mannite, auxquels ils ont été identifiés par leur point de fusion 165°. La solution stérilisée communique au lapin, à la dose de 0^g,07 par kilogramme, une hyperglycémie de 36 pour 100 au-dessus de la glycémie normale. Comparativement, une injection faite, à la même dose, avec de la mannite pure, donne une hyperglycémie du même ordre de grandeur.

Cette mannite n'a pu être extraite directement des radicules par des procédés analogues à ceux décrits ci-dessus : la réaction de Schulz et Tollens est négative dans les extraits alcooliques obtenus directement à partir des radicules; la mannite provient donc de la fermentation alcoolique. Divers auteurs ont, d'ailleurs, signalé sa présence dans des fermentations alcooliques plus ou moins pures.

Une partie de la masse restée sur le filtre après son lavage à l'alcool absolu a été reprise par l'eau et cette solution, injectée au lapin aux mêmes doses que ci-dessus, a produit une chute de la glycémie de 23,3 pour 100 au-dessous de la normale.

La fraction résiduelle sur le filtre a été épuisée aussi complètement que possible par l'alcool à 95° : tout n'a pas été dissous et la fraction restée insoluble dans l'alcool à cette concentration a été reprise par l'eau; cette solution, injectée au lapin à la dose de 0^g,065 par kilogramme, a donné une chute de la glycémie de 37,9 pour 100 au-dessous de la normale, après la deuxième heure, et encore constatée après la troisième.

Cette purification a correspondu à la soustraction dans l'extrait primitif d'environ 10 pour 100 de son poids d'extrait hyperglycémiant dont nous avons plus loin identifié la partie active avec l'hordénine. On a donc séparé ainsi, par une méthode fondée sur les solubilités inégales dans les liquides alcooliques à diverses concentrations, la fraction riche en principe hypoglycémiant que la dialyse nous avait permis d'expérimenter. Ce principe est complètement débarrassé du maltose et des autres sucres réducteurs qui souillaient nos premières préparations dans une proportion de 20 pour 100

environ. Nous n'avons pu réaliser une purification plus complète de cet extrait et son entité chimique n'a pas été déterminée. Nous nous bornons ici à donner sa composition globale : N 5,1 pour 100; cendres 18,1 pour 100; acidité en SO^4H^2 4,1 pour 100.

Reprenant la masse qui n'a été épuisée que par l'alcool absolu, la plaçant en milieu alcoolique à 90° , filtrant et reprenant par l'eau, l'extrait de cette solution, injecté au lapin à la dose de 0^s,07 par kilogramme, a donné, après la deuxième heure, une glycémie de 65 pour 100 supérieure à la normale, et retombant à 11 pour 100 après la troisième heure.

Pour nous assurer que cette hyperglycémie ne pouvait provenir de la mannite qui aurait échappé à l'épuisement par l'alcool absolu, nous avons essayé de déceler sa présence par la réaction de Schulz et Tollens dont nous avons auparavant contrôlé l'exactitude. En outre, nous avons augmenté la sensibilité de cette réaction par une légère modification consistant à utiliser la solubilité dans le chloroforme des cristaux caractéristiques d'acétal triformique, ce qui permet de les isoler du milieu complexe et coloré dans lequel ils se forment; on les identifie finalement par le microscope.

Il s'agit donc bien d'un second principe hyperglycémiant. Le peu de durée de l'hyperglycémie provoquée par cet extrait explique aisément la faible action antagoniste qu'il exerce sur l'hypoglycémie totale déterminée par nos extraits de radicules. Cet extrait a une teneur en azote de 8,7 pour 100, en cendres de 15,4, en acidité (SO^4H^2) de 7,2. Défalcation faite des cendres, la teneur en azote ressort finalement à 10,27 pour 100. Ce chiffre élevé, ainsi que la forte acidité, lui assignent une composition très différente de celle de l'extrait hypoglycémiant.

Dans une Note récente (1), Tanret a attiré l'attention sur ce fait que l'hordénine, alcaloïde contenu dans les radicules d'orge germé, a un pouvoir hyperglycémiant, d'ailleurs assez faible quand il est introduit dans l'organisme par voie sous-cutanée.

En soumettant une certaine quantité de notre extrait à l'application de la méthode classique de Stas pour l'isolement des alcaloïdes (saturation par le bicarbonate de sodium et agitation avec l'éther), nous avons pu isoler un corps cristallisé dont le point de fusion correspond sensiblement à celui de l'hordénine. La réaction de Denigès (formol et acide sulfurique à l'ébullition) fournit avec ce corps la coloration verte caractéristique de

(1) *Comptes rendus*, 193, 1932, p. 271.

l'hordénine. Nous estimons donc être en droit d'identifier ce deuxième principe hyperglycémiant avec l'hordénine, que Léger a démontrée être normalement contenue dans les radicules d'orge germé.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Essai d'élevage de Cladocères, en milieu synthétique.* Note de M. ANDRÉ PACAUD, présentée par M. F. Mesnil.

Les conclusions contradictoires auxquelles arrivent les nombreux auteurs qui ont étudié la reproduction des Cladocères [de la Vaulx (1921); L. Dehorne (1924); Treillard (1924-1925); A. M. Banta et ses collaborateurs dans de nombreuses Notes; Gravier (1931); Stuart, Pherson et Cooper (1931); A. Tanson (1931); Wood (1932); Stuart et Cooper (1932), pour ne citer que les plus récents] ont montré la nécessité de préciser les conditions de milieu pour les élevages. Marc Treillard surtout (1924-1925) et après lui Stuart, Pherson et Cooper (1931) et Stuart, Tallman et Cooper (1931) l'ont compris; mais ces auteurs se sont surtout attachés à étudier les conditions bactériologiques, sans définir chimiquement le milieu. La nourriture utilisée, notamment, est complexe (jaune d'œuf, peptones, globules sanguins, filtrat de diverses infusions nutritives et débris de peptides). Elle apporte quantité de substances organiques mal définies et des ions de toute nature dont le rôle serait justement à étudier.

Sur les conseils de M. Et. Rabaud, j'essaie de constituer progressivement un milieu synthétique au moyen de corps chimiquement définis. Deux Cladocères, *Simodaphnia vetula* Müll. et *Moina brachiata* Jur., sont utilisés parallèlement. Les jeunes sont séparés quelques heures après leur naissance et lavés par passages successifs et prolongés dans une série de tubes contenant de l'eau distillée, puis enfin transportés isolément dans des tubes d'élevage (tubes à essai ordinaires) contenant également de l'eau distillée. Une série d'essais préliminaires a montré que la survie des deux espèces dans l'eau distillée seule est différente : 22 heures, en moyenne, pour *Moina brachiata*; 15 heures seulement pour *Simodaphnia vetula*.

L'addition à l'eau distillée, dans une seconde série d'expériences, de chlorure de calcium à la dose de 1,4 dix-millième prolonge considérablement la survie. A 25°-29°, la survie de *Moina brachiata* est de cinq jours, celle de *Simodaphnia vetula*, de onze jours, cette dernière espèce se trouvant bénéficier, beaucoup plus que la précédente, de la présence de CaCl_2 . Les deux Cladocères montrent, dans ce milieu, jusqu'à la veille de leur mort,

et malgré l'absence de nourriture organique, une activité très grande. Leur taille s'accroît tandis qu'ils deviennent de plus en plus transparents et finalement, ils présentent des signes d'épuisement lent et meurent, après avoir, semble-t-il, utilisé intégralement leurs réserves à la faveur de la présence de CaCl_2 .

En refaisant ces essais à la température de 18° - 19° , la survie est encore prolongée davantage; en particulier pour *Moina brachiata*, plus sensible que l'autre espèce aux variations de température dans la zone envisagée, la limite de survie passe de cinq jours à neuf jours. Tout se passe comme si l'abaissement de la température ralentissait la consommation de réserves et permettait ainsi une plus longue résistance à l'inanition. Si l'on double la dose de CaCl_2 , la survie diminue; il y a donc un optimum (à préciser), les fortes doses étant défavorables.

En aucun cas, dans tous les essais précédents, n'est apparu de reproduction; jamais aucun œuf dans les ovaires.

En ajoutant à ce milieu (eau distillée + CaCl_2) quelques gouttes d'une solution de gélatine à 0° , 5 pour 200 cm^3 , on observe un effet nutritif très net, avec prolongation de la survie et apparition dans certains tubes d'une reproduction parthénogénétique active; mais l'examen des résultats montre une grande irrégularité et conduit à rejeter la gélatine comme donnant un milieu complexe, rarement comparable à lui-même, notamment à cause des ions que le gel de gélatine retient toujours avec énergie en plus ou moins grande quantité et qui sont une importante cause d'erreur.

En substituant à la gélatine du glyocolle pur (10 gouttes d'une solution au 1/100^e dans un tube à essai ordinaire), on obtient au contraire des résultats très cohérents. La survie est prolongée de quinze jours pour *Moina brachiata* à 18° et la taille adulte normale est atteinte. Les Cladocères se pigmentent d'une façon très apparente, surtout *Simodaphnia vetula*, ce qui montre l'utilisation de la substance organique. Enfin, dans plusieurs cas, des œufs parthénogénétiques sont pondus dans la poche incubatrice.

En substituant au glyocolle la lysine, on obtient encore une prolongation de la survie et des phénomènes incomplets de reproduction, tels que l'apparition, en l'absence de tout mâle, d'une ébauche d'éphippie très caractéristique chez une jeune femelle isolée dès sa naissance. Avec le tryptophane, les résultats, encore peu nombreux, ont été beaucoup plus irréguliers, peut-être à cause de la difficulté d'obtenir ce produit très pur.

Ces divers essais montrent, notamment, que les substances aminées nécessaires à l'apparition des œufs parthénogénétiques ne sont probable-

ment pas suffisantes pour produire le développement complet de ces œufs. Des recherches sont poursuivies dans le but de déterminer le rôle de divers autres corps dans ce développement.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le soufre du blé; sa nature et sa répartition. Corrélation entre le rapport soufre/azote dans le blé et la valeur boulangère de la farine* ⁽¹⁾. Note de MM. R. GUILLEMET et C. SCHELL, présentée par M. A. Desgrez.

L'examen des résultats obtenus par les auteurs dans la détermination du soufre total des blés et farines indique que l'opération n'est pas aisée. Cela tient non seulement à ce que la précipitation de l'ion SO_4 par le chlorure de baryum ou le chlorhydrate de benzidine est délicate, mais surtout à la difficulté de détruire suffisamment la substance de manière à récupérer totalement le soufre organique. Pour cette destruction, on a préconisé récemment l'emploi d'un mélange d'acide nitrique monohydraté et d'acide perchlorique de densité 1,61 (Lematte, Boinot et Kahane ⁽²⁾).

Nous avons appliqué la méthode d'attaque de ces auteurs au dosage du soufre total des blés, farines, glutens, issues de meunerie, etc., mais nous avons constaté que, même à l'aide de ces réactifs, la détermination est assez pénible. La destruction *efficace* de la matière organique dure toujours plusieurs heures; elle est d'autant plus malaisée à conduire que la moindre surchauffe — surtout en fin d'opération, au moment où l'on chasse l'excès d'acide perchlorique qui gênerait la précipitation de l'ion SO_4 — peut provoquer le départ d'acide sulfurique. Nos déterminations ont porté sur des quantités de substance variant de 1^{re} à 50^{es}, soumises à l'attaque nitro-perchlorique dans des conditions de température et de temps déterminées; le soufre a été dosé par pesée de sulfate de baryum. Corrélativement, des dosages d'azote sur les matières premières ont été effectués par la méthode de Kjeldahl adaptée aux produits de meunerie.

En opérant sur 22 blés de provenance très diverse (2 russes, 1 bulgare, 4 marocains, 4 algériens, 6 américains, 5 français), nous avons constaté

⁽¹⁾ On entend par valeur boulangère l'ensemble des qualités qui font qu'une farine est susceptible de fournir un pain d'aspect et de consommation plus ou moins agréables.

⁽²⁾ L. LEMATTE, G. BOINOT et E. KAHANE. *Ann. Chim. anal.*, 9, 1927, p. 296.

que la teneur en soufre du blé est toujours comprise entre 0,1 et 0,2 pour 100. Ce soufre se répartit de la manière suivante :

1° *Sulfates minéraux et sulfo-éthers*. — Tous les blés ne renferment que de faibles quantités de sulfates minéraux, correspondant au maximum à 4 ou 5 pour 100 du soufre total. Il ne nous a pas été possible de déceler la présence de sulfo-éthers; s'ils existent, c'est en quantité insignifiante, dans tous les cas inférieure à celle des sulfates.

2° *Soufre des protides insolubles*. — Si on lave une pâte de farine de blé sous un courant d'eau, de manière à se débarrasser de l'amidon et des autres substances solubles, on constate que le rapport soufre/azote dans les gluten (1) qui reste, et qui est composé en majeure partie de protides insolubles, est le même pour tous les blés et voisin de 7/1000.

3° *Soufre des protides solubles*. — Dans les protides entraînés au lavage, ce rapport S/N est d'autant plus élevé que le blé considéré a une valeur boulangère moindre (2).

Comme, d'autre part, le rapport S/N augmente de la farine aux sous-produits de mouture d'un blé, on peut en conclure que ce sont les protides de l'assise d'aleurone sous-corticale, de mauvaise qualité boulangère, qui présentent la plus forte teneur en soufre. Nous avons d'ailleurs vérifié que, dans certaines farines (seigle) dans lesquelles il est impossible de séparer par lavage l'amidon du gluten, la teneur en soufre est très forte par rapport à l'azote.

En résumé, presque tout le soufre des blés appartient aux protides. Les protides insolubles ont une teneur en soufre sensiblement constante et indépendante du blé. Les protides solubles sont d'autant plus riches en soufre que le blé fournit une plus mauvaise farine.

Dès lors, on pourrait envisager un classement des blés d'après les qualités boulangères de leur farine, en considérant le rapport S/N soit dans les protides solubles, soit dans le blé total. Le tableau ci-après illustre cette affirmation en ce qui concerne le blé total : un certain nombre d'échantillons de blé ont été classés d'après la moyenne des résultats

(1) Remarquons que l'attaque du gluten humide en vue du dosage du soufre est beaucoup plus aisée que celle du gluten préalablement séché.

(2) Dans les blés donnant les meilleures farines (Manitoba) ces protides solubles sont précipitables à peu près intégralement par les réactifs ordinaires de coagulation des protéides; dans les mauvais blés, une partie (vraisemblablement la plus dégradée) échappe à la précipitation.

obtenus par les diverses méthodes usitées en meunerie pour déterminer les qualités boulangères de la farine (gluten lavé, extensimètre de Chopin, farinographe de Brabender, viscosimètre, essais de panification, etc.); on a déterminé d'autre part le soufre et l'azote, d'où l'on déduit le rapport S/N.

Blés classés d'après la valeur boulangère décroissante de la farine.

Provenance du blé.	Azote pour 100.	Soufre pour 100.	Rapport $\frac{\text{soufre total}}{\text{azote total}} \times 1000.$
Manitoba.....	2,56	0,173	67,6
Maroc (A).....	1,93	0,138	71,8
Tunisie.....	2,18	0,158	72,5
Russie (A).....	2,13	0,155	73,1
Russie (B).....	2,23	0,164	73,8
Algérie (A).....	1,98	0,148	75,0
Kansas.....	1,95	0,152	78,3
Blé de pays (A).....	2,21	0,172	78,1
Bulgarie.....	1,80	0,141	78,4
Blé de pays (B).....	1,68	0,130	78,4
Maroc (B).....	1,68	0,137	81,9
Algérie (B).....	2,03	0,163	81,3
Blé de pays (C).....	1,35	0,118	87,6
Seigle.....	1,19	0,143	121

Jusqu'ici, seuls quelques échantillons de blé ayant subi des actions fermentaires anormales — faciles d'ailleurs à déceler dans la pratique — ont donné des farines de qualités boulangères un peu moindres que le rapport S/N permettait de le prévoir. Mais, en général, la concordance de nos résultats reste excellente : la valeur boulangère de la farine diminue au fur et à mesure que le rapport soufre/azote du blé devient plus élevé.

MÉDECINE. — *Recherches sur la purification de l'air. Appareil purificateur.*

Note de M. **GASTON MÉNIER**, présentée par M. d'Arsonval.

En exposant jadis devant un ventilateur, pour la sécher, une plaque photographique, nous fûmes frappé par la rapidité avec laquelle se formait un abondant dépôt de poussières sur cette plaque. Ce phénomène nous a incité à rechercher des procédés rapides de purification de l'air par captage, non seulement des poussières, mais aussi des gaz sur des surfaces humides.

Après différents essais, nous avons utilisé le système suivant :

1° Une toile sans fin tendue verticalement sur deux rouleaux mus électriquement (toile : largeur, 0^m,56 ; longueur développée, 3^m,50 ; surface utile 1^m²,96) plonge, au bas de sa course, dans un auget contenant une solution purificatrice (eau de baryte), vitesse de déplacement de la toile : 2^m,50 à la minute.

2° Un ventilateur électrique à 3^m face à la toile.

Le ventilateur tourne devant un cône creux canalisant l'air projeté régulièrement sur la surface de la toile ; vitesse de rotation du ventilateur : 720 tours à la minute.

Les expériences ont porté simultanément sur l'absorption de l'acide carbonique et sur l'épuration bactérienne de l'air. Le système est installé dans un wagon de marchandises, calfeutré, pourvu des ouvertures nécessaires aux diverses manipulations et tapissé intérieurement de toile cirée blanche (capacité 30 m³) (1).

Expériences chimiques. — On a créé dans le wagon des atmosphères à teneur connue d'acide carbonique et pris des dispositions pour effectuer, sur place, de l'extérieur, par aspiration à travers de l'eau de baryte, les titrages de l'acide carbonique.

Résultats.

	Teneur en acide carbonique.
Air du wagon au début de l'expérience.....	7,55 pour 10000
Air du wagon après fonctionnement du purificateur pendant une demi-heure.....	3,75 pour 10000
Air extérieur.....	non dosable par ce procédé (2)

L'expérience sur le wagon confirme ce que nous avons déjà constaté des expériences faites en 1930 dans un local avec un système établi sur le même principe.

Expériences bactériologiques. — On effectue dans le wagon une abondante pulvérisation homogène de culture de *Bacillus prodigiosus* émulsionnée dans du sérum artificiel. Des plaques de Petri ont été déposées préalablement dans le wagon avec un dispositif permettant de les découvrir et de les recou-

(1) Wagon placé à l'écart en plein champ sur une voie de garage et relié à des canalisations électriques.

(2) Il eût fallu aspirer non pas 1 litre d'air, mais 2 ou 3 litres pour doser l'acide carbonique atmosphérique.

vrir automatiquement. Les plaques sont ensuite mises en incubation et observées après trois jours.

Voici les résultats obtenus :

1, *plaque témoin* (exposée avant la mise en route du dispositif, de 11^h 15^m à 11^h 25^m) : infinité de colonies rouges de *Bacillus prodigiosus* absolument confluentes.

2 (exposée de 11^h 42^m à 11^h 51^m, soit pendant 9 minutes, après 6 minutes de fonctionnement de l'appareil) : 20 colonies rouges de *Bacillus prodigiosus*.

3 (exposée de 11^h 53^m à 12^h 3^m, soit pendant 10 minutes, après 17 minutes de fonctionnement de l'appareil) : 3 colonies de *Bacillus prodigiosus*.

4 (exposée de 12^h 5^m à 12^h 14^m, soit pendant 10 minutes, après 34 minutes de fonctionnement de l'appareil) : colonie rouge de *Bacillus prodigiosus*.

Conclusions. — Ces expériences démontrent que la purification chimique de l'air par la solution saturée de baryte imprégnant la toile mobile est pratiquement complète après 30 minutes.

Les résultats bactériologiques ne sont pas moins démonstratifs, l'atmosphère étant débarrassée des germes en suspension après 34 minutes de fonctionnement du rouleau de toile humide.

L'inconvénient qui résulte de l'accroissement brusqué et notable de l'état hygrométrique provenant de l'évaporation intense de l'eau qui imbibe la toile, pourrait être supprimé, par l'utilisation d'un liquide purificateur à faible tension de vapeur (solution concentrée de glycérine, chlorure de calcium, etc.), qui pourrait être rendu microbicide par l'addition du produit approprié.

La séance est levée à 16^h 40^m.

E. P.

